



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

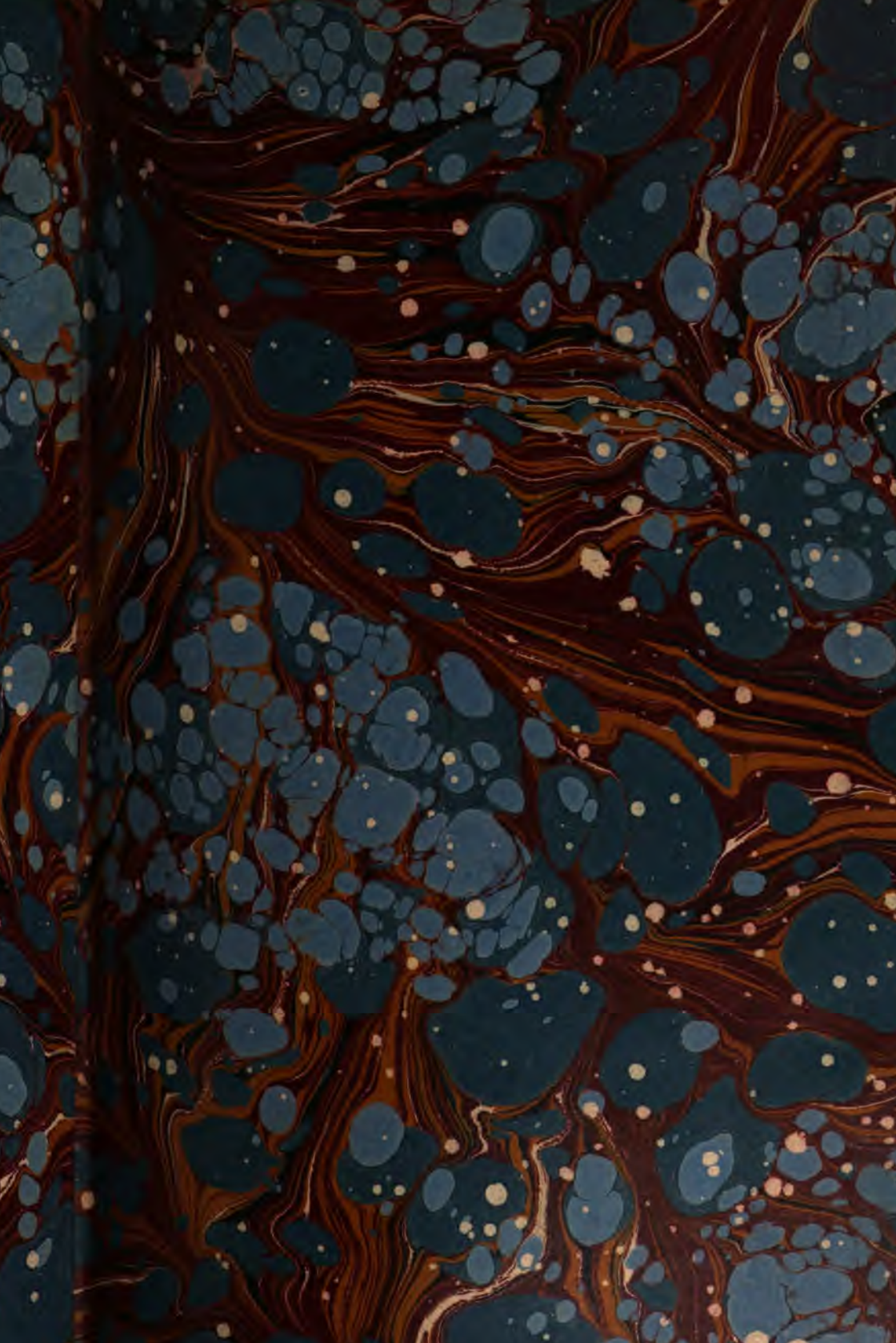
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

69. JAHRGANG (5. FOLGE. 2. JAHRGANG) 1898. I.
JANUAR BIS JUNI.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL I. H. — PROF. DR. E. FROMM IN FREIBURG I. B. —
DR. HAEFCKE IN CASSEL. — J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HEFELMANN IN DRESDEN. —
DR. A. HESSE IN LEIPZIG. — DR. RICH. JOS. MEYER IN BERLIN. — DR. F. MUHLERT
IN PRAG. — DR. S. PINKUS IN LONDON. — DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. —
PROF. DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — DR. RASSOW IN LEIPZIG. — DR. ROTH
IN BRESLAU. — REG.-RAT DR. U. SACHSE IN BERLIN. — PROF. DR. M. SIEGFRIED
IN LEIPZIG. — DR. V. SODEN IN LEIPZIG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. —
DR. V. WACHTER IN NÖRDLINGEN.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT,
AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAPEL FÜR 1898. I.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1898.

Nov 2, 1903

Sci 1285.52
✓

Chemical Department

gift of Prof. Wolcott Gibbs

HARVARD COLLEGE LIBRARY

TRANSFERRED FROM

CHEMICAL LABORATORY

JAN 14 1931

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	817
„ 2—	81	„ 15—	873
„ 3—	161	„ 16—	913
„ 4—	233	„ 17—	969
„ 5—	297	„ 18—	1009
„ 6—	361	„ 19—	1049
„ 7—	425	„ 20—	1089
„ 8—	489	„ 21—	1121
„ 9—	545	„ 22—	1153
„ 10—	593	„ 23—	1185
„ 11—	649	„ 24—	1225
„ 12—	697	„ 25—	1257
„ 13—	761	„ 26—	1289

Systematisches Register.

I. Apparate.

Neue Form eines H-Entwicklers (Magruder) 1. — Neue Laboratoriumsapp. (Vogtherr) 1. — Extraktion v. Fl. (Wróblewski) 2. — Neuer Schüttelapp. (Van Rijn) 3. — Thermoregulator (Friedrich) 3. — Luftthermometer (Murray) 161. — Neue Methoden der Gasabmessung (Bleier) 161. 363. — Neue Form v. Diaphragma zur Elektrolyse (Pauli u. Pincussohn) 163. — Neuer Trockenofen (Schnytten) 164. — Wasserstoffentwicklungsapp. (Aschman) 164. — Bürette 165. — Bunsenbrenner (Evans) 165. — Thermometer mit Kompensierung d. thermischen Nachwirkung (Müller) 361. — Luftdruckregulator (Moye) 262. — Extraktionsapp. (Jahoda) 365. — Neue Messpipette (Bleier) 365. — Eine mit großer Oberfläche wirkende Gaswasch- und Trockenflasche (Fuchs) 425. — Rückfluschkühler (Sudborough u. Feilmann) 425. — Asbestverbrennungsofen (Jervis) 426. — Neues Asbestfilterrohr (Goske) 427. — Rotationsapparat (Schultze) 427. — Eine neue Form des Entladlers für Farbenspektren v. Legg (Dennis) 428. — Carpenter's Kohlenkalorimeter (Zahn) 489. — Neuer Scheidetrichter (Mallmann) 489. — Filtriergestell (Faber) 491. — Neuer Filtrierapp. mit Zweiwegbahn 491. — Dampfüberhitzer (Wilson) 593. — Neue Messpipetten u. Messbüretten (Bleier) 593. — Neuerungen an Polarisationsapp. (Wicke) 594. — Best. der Dichte v. Gasen bei sehr geringen

Volumen (Schloesing file) 594. 766. 1009. — Elektrodenhalter (Lorenz) 596. — Hydrostatische Wage (Gerland) 761. — Scheidetrichter für forensisch-chemische Zwecke (Spaeth) 761. — Gasometrische App. (Bleier) 762. — Normalprozent-Aräometer (Fuchs) 762. — Neue Graduierung des Baumé (Bernard) 763. — Ein Natriumbrenner für Laboratoriumszwecke (Pulfrich) 763. — Spritzflasche (Loczka) 763. — Vakuumfraktionierapp. (Steinlen) 817. — Abdampftrichter (Bošnjaković) 818. — Gasgenerator (Richards) 969. — Ein neues Schnellfilter (Funck) 969. — Gas-Bunsenbrenner mit Schraubenhahnverschluss (Meyer) 970. — Tropfsicherer Bunsenbrenner (Fletcher) 970. — Sicherheitspipette mit Gummirohr (Zulkowsky) 971. — Vorrichtung zum Verhüten d. Verspritzens (Low) 971. — Best. d. spez. Gew. v. leicht flüchtigen, hygroskop. oder rauchenden Fl. (Klar) 1010. — Aufsatz mit Heberverschluss für Reduktionskölbchen (Contat) 1049. — Neue Destillationsaufsätze (Gartenmeister) 1049. — Luftbad (Venable) 1049. — Glasgefäße mit Asbestbekleidung (Grosse) 1050. — Bürette mit Tropfverschluss (Nentwig) 1257. — Pipettenfüllapparat (Euler) 1257. — Pyknometer mit konstantem Volum (Fuchs) 1289. — App. zur Best. des N nach Kjeldahl und zur Bestimmung von Ammoniak (Bremer) 1290.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Verbindung u. Substitution (Wald) 972.

Gase.

Einfl. d. Mediums auf d. Reaktionsgeschwindigkeit gasförm. Systeme (Cohen) 972.

Flüssigkeiten (Lösungen).

Gefrierpunktsbest. an verdünnten Lsgg. (Abegg) 913. — Anwendung d. Massenwirkungsgesetzes und der Phasenregel (Kuriloff) 972. — Abhängigkeit d. Zahl d. Kerne v. d. Temperatur (Tammann) 973. — Feste Lsgg. v. Verbb. mit offener Kette (Bruni) 1010. — Zu Abegg's Kritik d. Gefrierpunktsbest. (Dieterici) 1011. — Messen v. Fl. (Bleier) 1089. — Dalton's Gesetz in Lsgg. (Wildermann) 1153.

Wärme.

Einfl. d. Temperatur auf chem. Rkk. (Colson) 1089.

Elektrizität.

Dissociation v. Elektrolyten (Jones u. King) 3. — Kochsalzzerlegung (Lorenz) 3. — Nassierender Wasserstoff (Tommasi) 165. — Farbe d. Ionen (Carrara u. Minozzi) 166. — Thermochem. Theorie d. Kohlenelementes (Tommasi) 166. — Elektrolyse u. elektrolytisches Leitvermögen v. Substanzen in fl. NH_3 (Cady) 167. — Photoelektrische Unterr. (Rigollot) 297. — Umwandlung d. Zinksulfates beim Clark-element (Jaeger) 298. — Leitvermögen d. Salpeters. (Veley u. Manley) 428. — Galvanische „Fällungselemente“ (Lorenz) 429. — Abhängigkeit d. elektromotorischen Kraft u. d. Nutzeffektes des Bleiakkumulators v. der Säurekonzentration (Dolezalek) 545. — Best. d. Dielektrizitätskonstante organ. Körper (Dewar u. Fleming) 546. — Elektrolytische Zers. wss. Lsgg. (Glaser) 546. 873. 874. 975. — Berechnung der Leitfähigkeit wss. Lsgg. von zwei Elektrolyten (Mac Gregor u. Archibald) 547. — Elektrolytische und hydrolytische Dissociation in Lsgg. (Böttger) 547. — Schwefelmetallelektroden (Bernfeld) 547. — Aluminiumquecksilberkette (Cohen und Calvert) 549. — Stromleitung in gemischten Lsgg. von Elektrolyten (Hopfgartner) 649. — Stille elektrische Entladung (Shenstone und Evans) 764. 1089. — Wirkungsart der Tropfelektroden (Palmaer) 765. — Zers. einiger Stoffe unter d. Einfl. elektrischer Schwingungen (v. Hemptinne) 818. — Neue (vierte) Art Umwandlungselemente (Cohen) 820. — Theorie d. Reststromes,

den man bei polarisierten Elektroden beobachtet (Salomon) 820. — Widerstandsbest. v. Elektrolyten (Mc Ilhiney) 974. — Messung der elektrischen Leitfähigkeit an verdünnten Lsgg. bei Temperaturen bis 100° (Schaller) 976. — Innere Reibung elektrolytischer Lsgg. (Euler) 976. — Elektrische Leitfähigkeit von KMnO_4 -Lsgg. (Legrand) 1011. — Elektrostenolyse (Cohen) 1153. — Neuere Nutzanw. d. elektr. Stromes für chem.-präparative Zwecke (Jacobson) 1154.

Licht.

Refraktions- u. Dispersionsvermögen d. Si in seine Verbb. (Abati) 167. 820. — Brechungsvermögen v. Luft, O, N, Ar, H u. He (Ramsay u. Travers) 429. — Refraktion der Metallcarbonyle (Nasini) 430.

Dissociationspektren geschmolzener Salze: Chlor, Brom, Jod (de Gramont) 4. — Serienspektren d. Elemente v. O, S u. Se (Runge u. Paschen) 298. — Die gefärbten Alkalihalogenide (Wiedemann u. Schmidt) 697. — Das Johanniskäferlicht (Muraoka u. Kasuya) 697. — Absorptionsbanden im Benzolspektrum (Hartley u. Dobbie) 766. — Ultraviolette Absorptionspektren v. Verbb. mit geschlossenen Kohlenstoffketten (Hartley u. Dobbie) 766. — Spektralanalyse nicht leitender Verbb. (de Gramont) 1154. — Spektrochemie des Stickstoffs (Brühl) 1155.

Einfl. d. Temperatur auf d. Rotationsvermögen der Fl. (Guye u. Aston) 4. — Rotationsvermögen polymerisierter Körper (Berthelot) 4. — Ein neues, die DrehungsgröÙe steigerndes Mittel (Walden) 168. — Gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden (Walden) 299. — Optisches Verh. des Tannins (Walden) 299. — Rotation von Äthyl- u. Methyl-di-monochloracetyl tartraten (Frankland u. Turnbull) 698. 977. — Einw. d. Mono-, Di- u. Trichloracetylgruppe auf d. Rotationsvermögen v. Methyl- und Äthylglyceraten u. Tartraten (Frankland und Patterson) 698. 977. — Optische Aktivität (Tchugaeff) 875.

Einw. des O auf CS_2 (Berthelot) 1090.

Allgemeine Chemie.

Beziehungen zw. Fluoreszenz u. chem. Konstitution (Meyer) 5. — Der neue Dualismus in d. Chemie (Walker) 81. — Einfl. d. Molekularassocation auf d. Erniedrigung d. Gefrierpunktes (Crompton) 81. — Molekularassocation v. Fl. und

ihr Einfl. auf d. osmotischen Druck (Crompton) 81. — Ursachen d. osmotischen Druckes (Sutherland) 82. — Innere Reibung einiger org. Substanzen (Bottazzi) 83. — Kompressibilität d. Salzlsgg. (Gilbault) 83. — Thermische Konstante d. Elemente (Deerr) 83. — Eine sehr merkwürdige Erscheinung (Wald) 169. — Gleichgew. von Lsgg. dreier Komponenten (Kuriloff) 169. — Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen (Schiff u. Monsacchi) 169. 1093. — Beziehungen zwischen d. Zus. u. einigen physikal. Eigenschaften d. Fl. (Van Aubel) 170. — Flockung (Smith) 170. 914. — Esterbildung (Wegscheider) 171. — Fällung v. Salzen (Taylor) 171. — Nichtumkehrbarkeit d. chem. Rkk. (Colson) 171. — Best. d. Gefrierpunkte sehr verd. Lsgg. (Wildermann) 297. — Neue Theorie d. Elektrolyse (Merle) 297. — Kalomelektrode (Gockel) 298. — Anomalien in d. Nähe d. kritischen Punktes (Kuenen) 300. — Beziehungen zwischen d. beiden Falten d. Oberfläche v. Van der Waals für Gemenge (Kuenen) 300. — Leitfähigkeit v. Lsgg. einiger Salze in Pyridin (von Laszcynski u. v. Gorski) 300. — Vers. üb. d. Anomalien in d. Nähe d. kritischen Punktes (Kuenen) 300. — Osmotischer Druck und elektrolytische Dissociation (Traube) 301. 598. — Association oder Dissociation (Jahn) 302. — Dampfspannung v. Hydraten (Tammann) 302. — Isomere Umlagerungen in organ. Verbb. (Laworth) 303. — Spannkraft d. Quecksilberdämpfe, Intervall 0°–100° (Pfaundler) 303. — Übersättigung (Nicol) 303. — Fehlerquellen bei d. Best. d. Dissociationswärmen von Elektrolyten (Van Laar) 304. — Wss. Lsgg. v. 2 Salzen mit einem gleichnamigen Ion (Hoitsema) 304. — Dissociation d. Stickstoffperoxyds (Schreiber) 305. — Gleichgew. in d. Systemen A.-W. u. A.-W.-Malons. (Klobbie) 305. — Anw. d. Massenwirkungsgesetzes auf d. Unters. d. Gleichgewichtsverhältnisse zwischen β -Naphtol u. Pikrins. in Benzollsg. (Kuriloff) 306. — Kondensation und kritische Erscheinungen von Gemischen zweier Stoffe (Kuenen) 306. — Umwandlungspunkt einer festen Lsg. (Rothmund) 306. — Energie einiger Sulfons. d. Toluols u. Xylois (Bononcida Monte u. Toso) 307. — Lsg. fester Substanzen in ihren eigenen Lsgg. (Noyes u. Whitney) 430. — Hydrolyse u. Katalyse (Platner) 431. — Spez. Gew. v. CO, CO₂ u. N₂O (Rayleigh) 431. — Elementare chem. Betrachtungen (Wald) 432. — Energie einiger Basen mit gemischter Funktion (Carrara und Rossi) 433. — Gesetz über d. Moleku-

larvolumen d. Fl. (Nasini) 433. — Osmotische Messungen (Ponsot) 433. — Theorie d. Lsgg. (Pawlewski) 433. — Zur Theorie von Jemkowkin (Taratar) 491. — Absorption von Wasserdampf durch verschiedene Körper (Busnikow) 492. 649. — Dissociationsspektren geschmolzener Salze: Phosphor (de Gramont) 549. — Dissociationsspektren geschmolzener Salze: Schwefel (de Gramont) 549. — Das mechanische Gleichgew. d. Atome organ. Verbb. (v. Schneider) 549. — Regelmäßigkeiten d. Siedepunkte d. isomeren aliphatischen Verbb. (Naumann) 549. — Dissociation gelöster Körper in Alkohollwassergemischen (Cohen) 550. — Dissociationsspektren fester phosphorhaltiger Verbb. (de Gramont) 550. — Gasgemenge (Leduc) 550. — Geschwindigkeit d. Umsetzung aliphatischer Amine mit Bromallyl (Menschutkin) 596. — Molekulargew. fester Stoffe (Traube) 597. — Regelmäßigkeiten d. Siedepunkte d. isomeren aliphatischen Verbb. (Menschutkin) 597. — Erwiderung an H. Jahn (Traube) 598. — Hydrattheorie d. Lsgg. (Flavitzky) 651. — Allgemeine Gültigkeit d. Verdünnungsgesetzes (Van Laar) 653. — Dissociation in gemischten Salzlsgg. (Fock) 653. — Beziehung zwischen Lösungswärme, Löslichkeit u. Dissociationsgrad (Goldschmidt) 654. — Stufenweise Dissociation zweibasischer organ. Säuren (Smith) 654. 767. — Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Ammoniumnitrat u. Ammoniak (Kuriloff) 655. — Entweichen v. NH₃ aus wss. Lsg. (Perrman) 656. — Chem. inaktive Elemente (Sperber) 689. — Kritische Lösungstemperaturen (Sigalas) 699. — Beeinflussung d. Eigenschaften v. Kohlenstoffverbb. durch Seitenketten (Menschutkin) 700. 702. — Beziehung zwischen d. Geschmack d. Säuren u. ihrem Dissociationsgrad (Richards) 704. — Osmotischer Druck u. Kryoskopie (Reychler) 704. — Dampfdruckmethode zur Best. d. Molekulargew. (Orndorff u. Carrell) 705. — Molekulargew. einiger Kohlenstoffverbb. (Speyers) 705. — Löslichkeit u. Siedepunkt (Brown) 706. — Die Oberflächenspannungen d. Lsgg. v. Oxal-, Wein- u. Citronensä. (Linebarger) 706. — Tertiäre Mischungen (Bancroft) 706. — Fluoreszierende Körper (Pawlewski) 767. — Formel für d. Dichten v. Wasseralkoholgemengen (Klein) 767. — Physikalisches u. chem. Gleichgew. (Ponsot) 767. — Molekulargewichtsbest. (Landsberger) 820. — Bildg. u. Umwandlung hylotropischer Körperformen (Schaum) 823. — Einfl. von Fremdkörpern auf die Übergangstemperatur (Lorentz) 823. — Die

krystallinischen Fl. (Schenck) 823. — Leitfähigkeit wss. Lsgg. v. K- und Na-Sulfat (Archibald) 823. — Gleichgew. in Systemen v. 3 Komponenten (Schreinemakers) 823, 974. — Latente Verdampfungswärme einiger Fl. (Lougwinine) 824. Abhängigkeit d. osmotischen Druckes v. d. Affinität d. Körpers zum Lösungsmittel (Jakowkin) 876. — Löslichkeitstheorie (Noyes u. Woodworth) 877. — Über Racemin (Ladenburg) 914. — Reduktion d. Broms. (Judson u. Walker) 914. — Fraktionierte Krystallisation (Soch) 915. — Messung d. Viskositätskoeffizienten (Guye u. Friederich) 915. — Verteilung v. Quecksilberchlorid zw. Toluol u. Wasser (Brown) 915. — Best. von Dissociationskonstanten durch Löslichkeitserhöhung (Löwenherz) 978. — Fluoreszenz von chem. Konstit. (Meyer) 978. — Beziehung zw. d. elektr. Eigenschaft u. der chem. Zus. d. Glassorten (Gray u. Dobbie) 979. — Krystallisationsgeschwind. (Küster) 979. — Cycl. Gesetz d. Elemente (Bayley) 1011. — Schmelzpunkterhöhung durch Druck u. den kontinuierl. Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand (Heydweiller) 1011. — Best. d. Molekulargew. von Gasen (Berthelot) 1012. — Molekulargewichtsbest. fester Körper (Fock) 1013. — Hylotrop-isomere Körperformen

(Schaum) 1090. — Siedepunktsbest. wss. Lsgg. (Marckwald u. Chmolles) 1093. — Theorie d. Spaltung racemischer Verbb. (Marckwald u. Chmolles) 1093. — Thermodynamik d. Verteilung (Stehonkareff) 1156. — Das Gleichgew. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ und d. Studium d. Explosivstoffe (Hoitsema) 1148. — Experim. Prüf. v. Van't Hoff's Konstante in sehr verd. Lsgg. (Wildermann) 1159. — Leitfähigkeit v. Elektrolyten in organ. Lösungsmitteln (Dutoit u. Friderich) 1258. — Schmelzpunktregelmäßigk. stickstoffhalt. Fünfringe (Wedekind) 1258. — Schnelligkeit begrenzter Rkk. (Müller) 1259.

Thermochemie.

Thermische Unters. einiger gechlorter Verbb. d. Essig-, Benzoë- u. Salicylsäurereihe (Rivals) 172. — Die dauernden Änderungen u. die Thermodynamik (Duhem) 307.

Vorlesungsversuche.

Explosionsfiguren (Pinnow) 433. — Vorlesungsvers. (Cundall) 769. — Vermeiden von lästigen oder schäd. Folgen bei chemischen Schulvers. (Brandstätter) 915. — Vorlesungsvers. mit Indikatoren (Weddell) 915. — Demonstration d. Gewichtszunahme u. die B. v. Kohlens. u. W. bei d. Verbrennung (Sigmund) 980.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Metallhaloidsalze (Thomas) 599, 1094. — Gegenseitige Ersetzung v. zwei SS. (Colson) 878.

Metalloide.

Atomgew. v. H, N u. C (Berthelot) 1013.

Sauerstoff.

Verh. d. Sauerstoffs bei niedrigem Druck (Threlfall u. Martin) 174. — Verflüssigung v. Luft (Dewar) 175. — Genaues Gew. v. O, H u. N (Hanssen) 307. — Ozon (Otto) 307. — Beginn d. Verb. v. Wasserstoff u. Sauerstoff (Berthelot) 866. — Okklusion v. O u. H durch Platinschwarz (Mond, Ramsay u. Shields) 1159.

Schwefel.

Einw. v. H auf Schwefels. (Berthelot) 11, 308. — Reduktion v. schwefliger Säure

zu Schwefelwasserstoff (Donath) 12. — Wärmeentw. durch Mischen von H_2SO_4 mit W. (Berthelot) 233. — Alkylschweflige Säure Salze (Rosenheim u. Liebknecht) 826. — Flüchtigkeit d. Schwefels (Porter) 916.

Selen.

Krystallographische Kenntnis d. Selen-sulfarsenate (Melzer) 12. — Ammonium-selenid (Lenher u. Smith) 1094.

Chlor.

Bildg. v. Perchloraten der Alkalien und alkalischen Erden durch Elektrolyse (Winteler) 551. — Darst. von gasförmigen Halogenwasserstoffs. (Vandenbergh) 918. — Beziehung zwischen Färbung u. Struktur d. Halogendoppelsalze (Kurnakow) 1159. — Elektrolyt. Darst. von Chloraten, Bromaten, Jodaten, Hypochloriten (Vaubel) 1259.

Jod.

Darst. v. reinem Jod (Lean u. Whatmough) 551. 981. — Löslichkeit d. Jod u. Brom in Wasser (Dietze) 1094.

Brom.

Einfl. d. Lichtes auf d. Verb. v. Wasserstoff u. Brom bei hohen Temperaturen Kastle u. Beatty) 707.

Fluor.

Verflüssigung d. Fluors (Moissan u. Dewar) 12. — Eigenschaften d. fl. Fluors (Moissan u. Dewar) 177. — Elektrisches Verb. einiger komplexer Fluor- und Fluoroxysalze (Miolati u. Alvisi) 308. — Gehalt d. wässrigen Flusss. (Eckelt) 981.

Stickstoff.

Zweckmäßige Gewinnung von Chlorstickstoff (Hentschel) 12. — Einw. v. Chlorstickstoff auf Anilin, Methyl- u. Dimethylanilin (Hentschel) 13. — Löslichkeit v. Ammoniak in W. unter 0° (Mallet) 13. — Ammoniumhyperoxyd (Melikoff u. Pissarjewsky) 233. 656. 878. — Thermische Leitfähigkeit d. roten Dämpfe (Magnanini u. Malagnini) 366. — Salze d. Stickstoffwasserstoffsäure (Dennis u. Benedikt) 878. — Spezif. Wärme v. fl. Ammoniak (Elleau u. Ennis) 1094. — Untersalpetrige Säure (Kirschner) 1259. — Anorgan. Hydroxylaminverbb. (Hofmann u. Kohl-schütter) 1260.

Argon.

Argonfrage (Jakobi) 366. — Gase d. Therme v. Abano etc. (Nasini, Anderlini u. Salvadori) 917.

Helium.

Abtrennung v. Helium (Thomsen) 656. — Homogenität d. Heliums (Ramsay und Travers) 707. — Helium (Ramsay) 1014.

Phosphor.

Chloronitride d. Phosphors (Stokes) 13. — Einw. von W. auf PCl_3 (Besson) 15. — Phosphoroxydul (Besson) 176. — Salze d. phosphorigen Säure (Grütsner) 708. — Flüssiger Phosphor (Venable u. Belden) 1094. — Phosphorsäuremonoester (Cavalier) 1094. — Neutralisationswärme d. Äthylphosphorsäure (Belugon) 1161. — Metallphosphide (Granger) 1262. — Löslichkeit d. Tricalciumphosphats und d. Apatit in W. (Joffre) 1263. — Phosphorsäurediester (Cavalier) 1263. — Saure Phosphoglycerate (Adrian und Trillat) 1263.

Antimon.

Basisches orthoantimononsaures Kalium (Delacroix) 233. — Alkalisulfoantimonite (Pouget) 1094.

Kohlenstoff.

Reduktion der Kohlens. bei gewöhnlicher Temperatur (Lieben) 177. — Darst. v. Cyanwasserstoff (Wade u. Panting) 826. 1095. — Darst. v. Cyaniden (Conroy) 917. — Reaktion d. Cyanide mit Thio-sulfaten (Dobbin) 918. — Natriumferrocyanid (Conroy) 982. — Chlorieren von CS_2 (Mouneyrat) 1014.

Bor.

Darst. u. Eigenschaften v. Calcium-, Strontium- u. Bariumborid (Moissan u. William) 234. — Atomgew. d. Bors (Armitage) 657. Hypertitanate u. Hyperborate (Melikoff u. Pissarjewsky) 1161. 1263.

Kiesel.

Einw. v. S auf Silicide (de Chalmot) 178. Siliciumtetrachlorid (Harold) 552. — Linienspektrum d. Siliciums (Eder u. Valenta) 1095.

Wasserstoff.

Knallgas (Gigli) 484.

Metalle.

Allgemeines.

Darst. v. Carbiden (Moissan) 178. — Siepunktsbest. d. ätherischen Lsgg. einiger Salze (Lespieau) 234. — Tripelnitrite einiger Metalle (Przibylla) 308. — Bedingungen für die Bildg. von Carbiden (Moissan) 494. — Molekularumsatz zwischen lösl. Salzen (Roca) 708.

Kalium.

Fluorsulfat u. Fluorphosphat d. Kaliums, bezw. Rubidiums (Weinland und Alfa) 599.

Natrium.

Natriumcarbid (Matignon) 178. — Bildg. v. metallischem Natrium aus Natrium-superoxyd (Bamberger) 827.

Ammonium.

Nichtvereinigung von trockenem Chlorwasserstoff und Ammoniak (Gutmann) 495.

Thallium.

Verh. d. Thalliums in sauren Lsgg. (Loczka) 657.

Krystallform d. Lithiumborats (Termier)
484. — Darst. v. metallischem Lithium
(Guntz) 600.

Calcium.

Erklärung d. Bildg. d. Chlorkalks (Ditz)
309. — Dicalciumphosphat (Berillé) 434.
— Wasserhaltiges Kalkhydrat (Karcz)
434. — Calciumchlorhydrophosphatlag.
(Barillé) 435. — Einw. v. Calciumsulfat
auf alkalische Haloidsalze (Ditte) 981. —
Elektrolyse v. Chlorcalciumlagg. (Bischoff
u. Foerster) 1264.

Barium.

Bariumsulfid (Mourlot) 770. — Dissociation
v. Barium- und Mangancarbid (Gin und
Leleux) 879.

Strontium.

Darst. von Strontiumsulfid (Mourelot) 16. —
Dauer d. Phosphoreszenz v. SrS (Mourelot)
234. — Zersetzung von Sr-Hyposulfid u.
Sulfit (Mourelot) 601. — Strontiumsulfid
(Mourelot) 918.

Magnesium.

Basische Magnesiumsalze (Tassily) 179.

Aluminium.

Einw. v. CO_2 auf Natriumaluminat (Day)
16. — Atomgew. d. Aluminiums (Thom-
sen) 310. — Verunreinigungen d. Al u.
seine Legierungen (Defacqz) 310. —
Aluminium als Reduktionsmittel (Franck)
1014.

Beryllium.

Berylllegierungen (Lebeau) 310. 496. —
Darst. d. Berylliums durch Elektrolyse
(Lebeau) 879.

Cer und seltene Metalle.

Cer (Boudouard) 17. 235. 435; (Wyrouboff
u. Verneuil) 235. — Atomgew. d. Cers
(Wyrouboff und Verneuil) 311. — Die
Monazitsande von Nord-Carolina (Bou-
douard) 435. — Neue Verbb. der Cerit-
metalle (Job) 496. — Seltene Erden
(Haber) 657. — Zus. eines sauren Tho-
riumoxalates (Glaser) 770. — Yttererden
im Monazitsand (Schützenberger u. Bou-
douard) 879. — Yttererden (Ürbain)
1265. — Thorium (Brauner) 918. — Pra-
seodidym und Neodidym (Brauner) 919.
Zusammengesetzte Natur d. Cers (Bra-
uner) 919. — Neodym (Boudouard) 983.
1265; (Demarçay) 1016. — Didym (Ur-
bain) 1265. — Löslichkeit d. schwefels.
Ceroxyduls im Wasser (Muthmann und
Rölig) 1265.

Zirkon.

Atomgew. d. Zr (Venable) 708. — Zirko-
niumdioxid (Venable u. Belden) 1095.

Chrom.

Chromsulfochroms. (Recoura) 84. — Chro-
monatriumcarbonat (Baugé) 311. 601. —
Chromsulfide u. Sulfochromite (Schnei-
der) 867. 1016. — Einw. d. alkal. Sulfite
auf Chromsalze (Recoura) 827. — Verbb.
d. Chroms. u. Titans. (Blondel) 879. —
Chromsulfid (Zettel) 880. — Alkalisalze
d. Überchromsäure (Wiede) 920. — Das
elektromotorische Verhalten d. Chroms
(Hittorf) 920. 1162. — Natriumsulfo-
chromat (Schneider) 1016.

Eisen.

Rostschutzmittel (Treumann) 179. 485. —
Die Diamanten des Eisens u. d. Stahls
(Franck) 235. — Eisensaure Salze (Moesser)
367. — Vorstudien d. Thermochemie d.
Eisens u. Stahls (Campbell) 552. — Kon-
zentrierte Salzlsgg. (Reynolds) 827. 1211.

Zink.

Zinkhydrat (Hall) 311. — Einw. v. Zink-
hydroxyd, bezw. Kadmiumhydroxyd auf
schwefelsaures Ammon (Troeger u. Ewers)
658. — Atomgew. d. Zinks (Morse und
Arbuckle) 921.

Mangan.

Manganisalze (Rice) 828. 1095.

Kobalt.

Carbonatotetraminkobaltdicarbonat (Mio-
lati) 236. — Atomgew. d. Co (Richards u.
Baxter) 552. 1162. — Konst. anorg.
Verbb. (Werner) 770. 921. 1164. — Konst.
d. Kobalt-, Chrom- und Rhodumbasen
(Joergensen) 773. — Oxykobaltiate und
Anhydrooxykobaltiate (Mylius) 921. —
Tetraminkobaltisulfite (Hofmann und
Reinsch) 1162. — Sulfitkobaltammin-
verbb. (Grüger) 1164.

Nickel.

Atomgew. d. Ni (Richards u. Cushman)
811. — Nickel und seine Legierungen
(Guillaume) 1016. 1266.

Uran.

Überurans. (Melikoff u. Pissarjewsky) 179.

Blei.

Löslichkeit von Blei in Ammoniak (Ende-
mann) 180 — Berichtigung (Bancroft)
709.

Quecksilber.

Nichtexistenz eines intermediären Quecksilberjodids (François) 85. — Reaktion zwischen Hg u. konzentrierter Schwefels. (Baskerville u. Miller) 85. — Direkte Einw. d. Schwefels. auf Hg (Berthelot) 86. 312. — Einfl. d. O auf d. Zers. der Hydross. durch Metalle (Berthelot) 87. 312. — Farbe d. amorphen Quecksilberjodürs (François) 236. — Einw. von Schwefels. auf Quecksilber (Pitman) 709. — Einw. von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid (Partheil u. Amort) 1096.

Silber.

Colloïdales Silber (Lottermoser u. v. Meyer) 86. — Silbercyanamid (Lemoult) 87. — Schmelzpunkt d. Silbers u. Goldes (Berthelot) 601. — Ammoniakal. Silberbromide (Jarry) 1096.

Kupfer.

Einw. v. H_2S auf Kupfersalze (Coppock) 87. — Einw. v. Mg auf Kupfersulfatlg. (Clowes u. Cayen) 88. — Geräte und Waffen aus d. Kupferzeit in Ägypten u. Armenien (Berthelot) 88. — Existenz eines Cuprosulfats (Joannis) 180. — Vorgeschichtliche Bronzen Schleswig-Holsteins (Olshausen) 553. — Verunreinigtes Kupfersulfat (Geerligs) 709. — Einw. v. Magnesium auf Kupfersulfatlg. (Divers) 828. — Ammoniumkupferchlorür u. -sulfat (Sabbatani) 923.

Zinn.

Einige Verbb. d. Cd (Canzoneri) 88. — Löslichkeit u. Zersetzlichkeit v. Doppelsalzen in W. (Rimbach) 312. Jodzinn. (Young) 89. — Löslichkeit von Zinnjodür (Young) 89. — Einw. der Salpeters. auf Zinn (Engel) 90. — Prodd.

aus dem Herde eines alten Zinnofens (Headden) 602. — Einw. v. HNO_3 auf Sn in Ggw. d. Metalle d. Eisengruppe (Van Leent) 924.

Molybdän.

Reduktion des Molybdänsäureanhydrids (Guichard) 90. — Darst. molybdänsaurer Salze (Ohly) 436. — Manganimolybdate (Rosenheim u. Itzig) 436. — Redukt. v. Metalloxyden (Hitchcock) 880.

Wolfram.

Wolframjodid (Defacqz) 988. — Salze der Überwolfram- u. Übermolybdäus. (Melikoff u. Pissarjewsky) 1165.

Vanad.

Übervanadinsäure Salze (Scheuer) 983.

Gold.

Zers. v. Goldchlorid in verdünnter Lsg. (Sonstadt) 774.

Platin.

Elektrolyse d. Platinchlorids (Kohlrausch) 237. — Tellurverb. d. Platins (Roessler) 313. — Verh. einiger Salze der Platinwasserstoffs. (Rohland) 313. — Einw. v. Kohlenoxyd auf Platin und Palladium (Harbeck u. Lunge) 437. — Neue Art des Angriffs auf Pt (Mécker) 438. — Dissociation von Kaliumplatinchlorid in verdünnter Lsg. (Sonstadt) 709. — Platinchlorwasserstoffsäure (Rohland) 984.

Palladium.

Absorption v. H durch Pd (Dewar) 90. — Einw. v. CO auf Palladiumchlorür (Fink) 775. — Okklusion v. H u. O durch Pd (Mond, Ramsay u. Shields) 553. 1166.

Ruthenium.

Ruthenicyanide (Howe u. Campbell) 554.

IV. Organische Chemie.**Allgemeines.**

Nomenklatur d. organ. Chemie (Istrati) 17. — Verschiedene Fl. in alten Gefäßen (Berthelot) 17. — Zur Geschichte d. Rk. v. Friedel-Crafts (Gardeur) 438. — Zers. organischer Halogenverb. durch längeres Kochen (Vandevelde) 438. — Regelmäßigkeit der Siedepunkte in der Fett-

reihe (Menschutkin) 706. — Chem. Wrkkg. des elektrischen Effluvioms auf organ. Verb. (Berthelot) 775. 777. 778. 881. — Chem. Wrkkg. d. dunklen elektr. Entladung, Stickstoffverb. (Berthelot) 880. 924. — Wrkkg. d. Effluvioms auf dielektrische Fl. (Berthelot) 881. — Verw. d. elektr. Stroms in d. organ. Chemie (Loeb) 1291.

Krystallographie.

Krystallform des Saccharins (Brugnatelli) 17. — Krystallographische Unters. einiger Abkömmlinge d. Pyrazols (Zschimmer, Eppler u. Schimpff) 555. — Krystallographisch-optische Unters. zweier organ. Substanzen (Redlich) 556.

Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Einwirkung d. Schwefels. auf Kohlen-gase (Fritzsche) 18. — Acetylendijodid (de Chalmot) 181. — Explosive Zers. d. Acetylen-lagg. (Berthelot u. Vieille) 314. — Fort-pflanzung d. Zers. d. Acetylen (Berthelot u. Vieille) 314. — Lagg. v. Acetylen u. deren explosive Eigenschaften (Berthelot u. Vieille) 314. — Einw. v. Na auf Acetylen (Matignon) 602. — Natriumcarbid u. Natriumacetylen (Matignon) 602.

Das zweiwertige Kohlenstoffatom (Nef) 181. 314. 368. — Neue Bildungsweise d. Trioxymethylens (Grassi-Cristaldi) 372. — Methyldiäthyläthylen (Saytzeff) 557. — Reinigung v. Acetylen (Biginelli) 925. — Äthylenkohlenwasserstoffe (Denigès) 1166. — Darst. d. Natriumcarbids u. d. Mononatriumacetylen (Matignon) 1225.

Darst. d. Monobromnitromethans (Tscherniac) 18. — Zers. v. Heptan u. Octan (Worstell u. Burwell) 189. — Zus. d. schottischen Schiefersteeröle (Heusler) 190. — Direkte Abspaltung v. Kohlen-oxd (Engler u. Grimm) 191. — Zers. hochmolekularer Kohlenwasserstoffe durch mäßige Hitze (Engler) 191. — Nitroverbb. d. aliphatischen Reihe (Henry) 192. 926. — Derivv. d. primären Nitropropans (Pauwels) 193. 926. — Anzahl d. isomeren Paraffine (Losanitsch) 372. — Bromderivv. d. 2,8-Dimethylbutans (Wheeler) 710. — Einw. v. Brom auf Acetylentetrabromid (Mouneyrat) 882. — Einw. v. Cl auf Chloroform etc. (Mouneyrat) 882. — Einw. v. Br auf Pentachloräthan 883. — Einw. v. AlCl₃ auf Pentachloräthan (Mouneyrat) 883. — Einw. v. AlBr₃ auf Äthylenbromid (Mouneyrat) 883. — Direkte Nitrierung v. Paraffinen (Worstell) 926. — Die inaktiven 2,4-Diaminopentane (Harries u. Haga) 926. — Einw. v. Cyankalium auf Brompikrin (Scholl u. Brenneisen) 1166. — Begleiter d. Brompikrins (Scholl u. Brenneisen) 1168.

Alkohole.

Nitrierte Alkohole (Shaw) 489. 927. Anw. v. Calciumcarbid z. Darst. v. absol. Alkohol (Vitali) 1225.

Normale Cyanbutylalkohole (Henry) 984. — Verb. aus HgNO₂ und Trimethylcarbinol (Denigès) 1017. 1225.

Allylmethyltertiärbutylcarbinol (Gnedin) 710.

Benutzung d. Calciumcarbids zur Darst. v. Alkohol (Yvon) 319. — Neuer Vorlesungsvers. (Schwersenski u. Caro) 496. — Gewinnung v. Äthylschwefels. aus Koksofengas (Fritzsche) 497. — Darst. d. absoluten Alkohol mittels Calciumcarbid (Ostermayer) 658.

Synthese v. Hexamethylen glykoldiäthyläther etc. (Noyes) 18. — Allyläthylphenylcarbinol (Bogorodsky u. Ljubarsky) 557. — Zus. d. Wollfettes (Darmstädter u. Lifschütz) 602.

Neutralisation d. Glycerinphosphors. (Imbert u. Astruc) 194. — Neutralisationswärme d. Glycerinphosphors. (Imbert u. Belugon) 194. — Einw. v. Kali auf Epichlorhydrin (Zunino) 237. — Totalsynthese d. Glycerins u. d. Dioxyacetons (Piloty) 319. — Der dreiwertige Alkohol aus Allyldipropylcarbinol (Bogorodsky) 557. — Die fl. Fettas. d. Seehunds-fettes 557. — Einw. d. Sorbosebacteriums auf d. mehrwertigen Alkohole (Bertrand) 884. 1096. — Oxydation v. Glycerin durch das Sorbosebakterium (Bertrand) 884. — Zers. d. Triglyceride durch verdünnte Säuren (Geitel) 1017. — Calciumphosphoglycerat (Adrian u. Trillat) 1050.

Säuren.

Aliphatische Sulfonss. (Kohler) 20. — Bildg. u. Hydrolyse v. Estern (Sudborough u. Feilmann) 321. — Ranzidität d. Fette (Scala) 489.

Darst. flüchtiger Fettas. aus Wollwasch-wässern (Bulsine) 22.

Formanid (Freer u. Sherman) 927.

Neue Derivv. d. Diacetyls (Keiler und Maas) 23.

Umwandlung d. Butters. in Isobutters. (Erlenmeyer sen.) 321. — Isonitraminu. Nitrosoisobutters. (Gomberg) 658. — Einw. d. Zinks u. d. Bromisobuttersäureäthers auf Furfurol (Dain) 884. — Einw. d. Zinks u. d. Bromisovaleriansäureäthers auf Benzaldehyd (Dain) 884. — Einw. hoher Temperatur auf Sulfoisobutylat d. Bariums (Biron) 885.

δ-Amidovaleriansäure (Salkowski) 1096. Esterifikation d. substituierten Akrylss. 322. 779.

Einw. d. Schwefels. auf Elaidins. (Tscherbakoff u. Saytzeff) 557.

Lauronols. (Collinson u. Perkin jun.) 1292. Choleals. (Pregel) 1050.

Scheidung d. beiden desmotropen Formen d. Acetessigesters (Schiff) 603. — Taumomere Formen d. Acetessigesters (Schiff)

1097. — Alkylidenacetessigester (Knoevenagel) 1099. — Wirkg. d. Ammoniaks u. organ. Amine bei Rk. zw. Aldehyden u. Acetessigester (Knoevenagel) 1099.

Ketolaktone u. ihre Homologen (Sprankling) 24. — β -Isopropylacetbutyresther (Barbier u. Grignard) 497. — Konstit. d. Oxallävulinsäureester (Diketopimelinsäureester) (Wislicenus, Goldstein und Münzsaheimer) 1101.

Glycerinsäuredarst. (Zinno) 26.

Zwei Farbrk. d. Pyruvins. (Simon) 985. — Acetondibrenztraubensäure (Carbonyldimethacoyls.) (Doebner) 1168.

Homologe d. Oxallessigesters (Wislicenus u. Kiesewetter) 660. — Kohlenoxydspaltung d. Oxallessigesters (Wislicenus und Münzsaheimer) 928.

Glyoxylass. u. Aldehyd v. d. Phenoläthern (Bouveault) 26. — Phenolglyoxyssäuren (Bouveault) 26.

Deriv. d. Äthylmalons. (Schey) 28. — Phenacetylmalonsäureester (Metzner) 194. — Einw. d. Äthylalylechlorids auf Natriummalonsäureester (Bouveault) 440. — Anlagerung d. Cyans an Natriummalonsäureester (Traube) 604.

Stereoisomere Chlorbrombernsteins. (Walden) 196. — Umwandlung optischer Antipoden (Walden) 196. — Substituierte Bernsteins. (Auwers) 187. — Sym. Methyläthylbernsteins. (Auwers u. Fritzweiler) 197. — Asymmetrische Methyläthylbernsteins. (Auwers u. Fritzweiler) 199. — Isopropylbernsteins. u. Amylen (Auwers u. Mayer) 199. — Symmetrische Bidecylbernsteins. (Auwers u. Betteridge) 199. — Zweifach gebromte Bernsteins. (Loosen) 661. — Darst. u. Ätherifikation d. Dimethylbernsteins. (Blaise) 885, 1225.

Alkylierte Imide d. Pyroweins. (Kling) 323.

Synthese v. cis- u. transcaronsäure (Perkin jun. u. Thorpe) 1292.

Therm. Unters. d. Azelains. (Massol) 985. — Synthese d. Dimethyl-3.3-pentandisäure-1.5 (Blaise) 1170.

Synthese mit Chlorformarsäureester (Beckh) 440.

Darst. v. Dicarbonestern. (Anschütz und Drugman) 28. — Esterbildg. unsymmetrischer aliphatischer Dicarbons. (Anschütz) 28.

Deriv. d. Glutacons. (Errera) 29.

Kupferverb. d. Dicarboxylglutaconsäureesters (Wislicenus) 605.

Stellungsisomerie und optische Aktivität Frankland u. McCrae) 929. — Drehungsverm. v. Methyl- u. Äthyltartraten (Rodger u. Brame) 980. — Einw. v. Alkyljodiden auf Silbermalat u. -laktat (Purdie u. Lander) 980. — Die racemische Umwandlung d. Ammoniumbimalats (Van't Hoff u. Dawson) 985.

Synthese d. Terebins. (Blaise) 558, 985.

Dihydroxyweins. (Fenton) 31, 558. — Einw. d. Anilins auf Dioxyweins. (Reissert) 828. — Umwandlung d. Recteracem. u. inaktiven Weins. (Hollemann) 930. — Bleifreie NH_3 -Salze d. Weins. und Citronens. (de Koningh) 931.

Konst. d. isomeren Benzolhexachloride durch Raumformel (Matthews) 205.

Aldehyde.

Darst. v. Jodoform auf elektrolytischem Wege (Foerster und Meves) 31. — Schnelle Polymerisation v. Chloral (Mallet) 32. — Zers. v. Chloroform, Bromoform und Chloral durch Kali (Desgrez) 32, 606. — Einw. v. Sauerstoff auf gelösten Formaldehyd (Delépine) 33. — Ammoniumaldehydrat (Delépine) 200, 441. — Farbenrk. d. gewöhnlichen Aldehyds (Simon) 238, 985. — Darst. der Acetale (Fischer u. Giebe) 923. — Aldehydammoniak (de Forcrand) 498. — Einw. d. Amine auf Chloralhydrat (Belohoubek) 558, 663. — Reduktion durch naszierendes H, Elektrolyse u. Photolyse d. Kohlens. (Bach) 605. — Einw. von Cyanessigs. auf Isovaler- und auf Propionaldehyd (Strasemann) 664. — Kondensation v. Formaldehyd mit Malonsäureäther (Haworth u. Perkin jr.) 829. — Chloralammoniak (Delépine) 830. — Einw. v. AlCl_3 auf Chloral (Mouneyrat) 1018. — Acetalbildung bei Aldehyden u. Ketonen (Claisen) 1225.

Kondensation v. Aldehyden mit Körpern, welche die Methylengruppe enthalten (Knoevenagel) 228. — Propargylaldehyd und Phenylpropargylaldehyd (Claisen) 1226.

Einw. v. alkoholentziehenden Mitteln auf Acetale (Claisen) 1227.

Aldoxime.

Intramolekulare Umlagerung d. Äther einiger Isoaldoxime (Neubauer) 200.

Ketone.

Einw. v. Hydroxylamin auf Phoron (Haries u. Lehmann) 83. — Einw. v. NH_3 auf Dithioacetylaceton (Weiland) 885.

Einw. v. Na auf Methylpropylketon und Acetophenon (Freer u. Lachman) 202. — Pinacolin (Pomeranz) 202. — Methylcyklohexanon (Béhal) 441. — Fabrikation d. Acetonöls (Buisine) 558. — Bromierte Ketone (Kunckell u. Scheven) 606. — Mono- u. Dihalogenketone (Kunckell u. Johannssen) 606. — Einw. v. Ammoniak auf d. Hexachlorketo-R-penten v. 28°

Schmelzp. (Zincke u. Rohde) 607. — β -Nitrosoketone (Harries u. Jablonaky) 981. — Biochemische Darst. des Dioxyacetons (Bertrand) 985.

Acetoxime.

Jodsubstitutionsprodd. aromat. Alkohole, Aldehyde u. Säuren (Seidel) 1018.

Kohlehydrate.

Nitrierung v. Kohlehydraten (Will und Lenze) 441.

Biolog. Darst. d. Lävulose mittels Mannits (Vincent u. Delachanal) 34. — Carubinose u. d. Mannose (Van Ekenstein) 35. — Gärungsverss. mit Torf (v. Feilitzen u. Tollens) 35. 444. — Gehalt d. Torfes an Pentosanen (v. Feilitzen und Tollens) 35. 445. — Angebliche Huminbildg. aus Zucker (v. Feilitzen u. Tollens) 36. 444. — Umwandlung d. Sorbits in Sorbose (Matrot) 208. — Abbau der Galactose (Wohl u. List) 372. — Darst. d. Gentianose (Bourquelot und Nardin) 498. 830. — Formaldehyd-od. Methylen-derivv. einiger mehrwertiger Alkohole u. Säuren d. Zuckergruppe (Weber und Tollens) 559. — Einw. v. Formaldehyd auf Harns. (Weber u. Tollens) 560. — Inversion d. Saccharose mittels Wasser (Rayman u. Sulc) 608. — Inversion von Zucker durch neutrale Salze (Geerligs) 711. — Zuckerhonig (Röhrig) 711. — Einw. v. neutralen Salzen auf Glucose (Geerligs) 712. — Einw. d. Weinschimmels auf d. Sorbit (Bertrand) 778. 986.

Jodprodd. d. Stärke mit Formaldehyd (Classen) 229*. — Jodstärke (Harz) 1018. — Verzuckerung d. Stärke (Pottévin) 1228. — Hydrolyse v. Stärke (Johnson) 1292.

Gummi aus Ammoniacum (Frischmuth) 36. — Secalin (Ritthausen) 36. — Das Gummi d. Ölbaumes (Dirmitt) 444. — Gummi v. Angra Pequena (Hartwich) 932.

Ein Ferment d. Cellulose (Omélianski) 269. — Höhere Cellulosenitrate? (Hoitsema) 780.

Stickstoffhaltige Körper im Torf und im Erdboden (Sestini) 664.

Stickstoffverbindungen.

Einw. v. oxydierenden Mitteln auf N-halt. Verb. (Oechsner de Coninck) 1019.

Konst. d. Hexamethylentetramins (Cohn) 36. — Äthylnitramin u. Derivv. (Umbgrove u. Franchimont) 373. — Zwei Isomere d. Methyläthylnitramins (Umbgrove u. Franchimont) 374. — Einw. v.

Halogenen auf aliphatische Amine (Norris) 560.

Kondensation d. Cyanacetamids mit Chloroform (Errera) 37. — Einw. v. Alkalien auf Amide (Cohen u. Brittain) 562. 986.

Betaïn als Bestandteil der Wurzel von *Althaea officinalis* (Orlow) 37. — Rk. d. α -Amidoss. v. d. Formel $R.CH(NH_2).COOH$ (Erlenmeyer jr.) 204. — Synthese d. Tyrosins (Erlenmeyer jr. und Halsey) 374. — Alkylierung d. Isositraminfetts. (Sielaff) 665. — Polyaspartas. (Schiff) 665.

Molekulargew. d. Lactimids (Richardson u. Adams) 712.

Aliphatische Nitrosoverbb. (Piloty u. Ruff) 609; (Piloty) 709. 880. — Nitrosooctan (Piloty u. Ruff) 831.

Cyanderivate.

Chlorcyanamid (Lemoult) 37. — Isocyan-säureäther u. Bildungswärme d. fl. Cyans. (Lemoult) 445. — Ammoniumcyanat (Walker u. Wood) 1293.

Alkoholische Isocyanurate (Lemoult) 204. — Sulfocyan-säureester (Oechsner de Coninck) 885.

Neues Kreatininderiv. (Kramm) 37.

Isokreatinin (Göser) 38.

Kohlensäurederivate.

Derivv. d. Urazols (Cuneo) 38. — Spaltungsprod. d. Arginins (Schulze u. Winterstein) 204. — Biuret u. Biuretrk. (Schiff) 376. 665. — Einw. v. Oxalessigester auf Guanidin und Harnstoffabkömmlinge (Müller) 445. — Einw. v. NH_3 auf Acetylurethan (Young u. Clark) 932.

δ -Methylharns. (v. Loeben) 205. — Darst. v. Harns. (Boehringer u. Söhne) 229*. — Darst. v. Dichloroxyypurin (Boehringer u. Söhne) 230*. — Tetramethylharns. (Fischer) 324. — 1-Methyl- u. 1.7-Dimethylharns. (Fischer u. Clemm) 325. — Angebliche Synthese d. Xanthins aus Cyanwasserstoff (Fischer) 327. — Synthese d. Adenins (Fischer) 610. — Thioharnstoffderivv. (Andreasch) 613. — Harns. u. Murexidrk. (Vitali) 665. 1051. — Synthese d. Xanthins (Gautier) 831. 886. — Intramolekulare Umlagerung in d. Puringruppe (Fischer) 932. — Bildg. v. Harnstoff aus Oxaminsäuren im Tierkörper (Schwarz) 951. — Rk. d. Harns. u. volum. Best. ders. (Gigli) 1228.

Derivv. d. Theobromins (Brunner u. Leins) 39. — Neuer Abbau d. Theobromins (Fischer u. Frank) 40. — Löslichkeit d. Theobromins in wss. Lsgg. alkalisch-reagierender Salze (Brissemoret) 780. — Thiopurine (Fischer) 831.

Tri-, Tetra-, Pentamethylenderivate.

Hexamethylen u. Derivate (Fortey) 1294.

Furfuran, Pyrrol, Thiophen.

α -Acetylfurfuran (Bouveault) 327. — Aufspaltung d. Sylvans zum Aldehyd der Lävulins, Pentanonal (Harries) 448. — Kondensationen d. Furfurols u. Furfuracroleins (Böhmer) 712. — Umwandlg. d. Lethylpyromucins. (Hill u. Sawyer) 933. — Methylglyoximcarbonsäureester (Erbstein) 1102.

Umwandlung d. Tetrahydropyranderivv. (Petrenko-Kritschenko u. Plotnikoff) 42. — Krystallographie einiger Pirroldiazol-derivv. (Millosevich) 238. — Verb. d. Antipyrins mit d. Aldehyden (Patein) 238. — α -Methylpyrrolin, N-methyl- α -methylpyrrolin und N-Methyl- α -Methylpyrrolidin (Hielscher) 713. — 2-Methylpyrrolidin (Feuner u. Tafel) 1228.

Aromatische Reihe.**Allgemeines.**

Wanderung d. Jodatomes bei d. Nitrierung v. aromatischen Jodderivv. (Reverdin) 327. 714. — Umw.-Ersch. durch HJ bei hoher Temperatur (Blanc) 886. — Elektrolyt. Reduktion d. Nitrogruppe (Löb) 986.

Kohlenwasserstoffe.

Einw. v. Äthoxalylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe (Bouveault) 42. Benzolkern (Vanbel) 48. — Konst. von Hexahydrobenzol (Kizner) 206. 666. — Chlorbrombenzol (Dobbie u. Marsden) 780. 1103. — Verb. d. phosphorsauren Anhydrids mit Benzol (Giran) 780. — Benzolhexabromid (Matthews) 884. 1103. — Einw. v. Brom auf Benzol (Collie u. Frye) 835. 1103. — Einw. d. Amine auf d. Bromnitrobenzole (Nagornow) 886. — Chlorierende Einw. d. Eisenchlorids in d. aromat. Reihe (Thomas) 1229. — Jodiniumverb. (Willgerodt) 1229.

Oxydation v. Paranitrotoluolsulfos. (Green u. Wahl) 328. — Darst. d. o-o-Dinitrotoluols (Holleman u. Böseken) 376. — Einw. v. Oxalester u. Natriumäthylat auf substituierte Nitrotoluole (Reissert u. Scherk) 835. — Einw. v. Oxalester u. Natriumäthylat auf Nitrokresolmethyläther (Reissert) 837.

Einfl. d. Lichts auf die chem. Substitution (Radziewanowski u. Schramm) 1019. Tertiäres p-Butyltoluol (Verley) 450. — Dinitrophenyldiacetylmethan (Muttelet) 451. — N-Oktylverbindungen (Lipinsky) 1230.

Phenole.

Einw. v. Sulfurylchlorid auf Phenole (Pera-toner) 1051.

Umwandlung v. Aminen in Phenole (Meyer) 44. — Eigentümliche Rk. d. o-Phenole (Causse) 206. — Kondensationsprodukte v. Aldehyden mit Phenolen u. Phenolcarbonss. (Kahl) 614.

Darst. v. Sulfoss. d. aliphatischen Kreosotester (Wendt u. Lehmann) 160*. — Einw. d. Oxaldiäthylesters auf p-Amidophenol (Piutti u. Piccoli) 837. 1103. — Esterifizierung d. Phenole u. Benzolcarbonss. (v. Pechmann) 934. — Einw. v. Cl auf Ester d. β -Naphthols u. Phenols (Curatolo) 935. — Oxydation d. o-Äthylaminophenol (Diepolder) 935. — Chlorverb. d. Phenylcarbonats (Barrol) 937. — Einw. v. Brom auf Phenole (Bodroux) 1294.

Trennung d. Ortho- u. Metanitrobenzoes. (Taverne) 939.

Carbonate d. Dioxycbenzole (Einhorn) 1020. Derivv. d. Guajacols (Bouveault) 44. — Neue Derivv. d. Guajacols (di Boxogrande) 207. — Neue Derivv. d. Brenzcatechins (Cousin) 616. 1023. — Abkömmlinge d. Brenzcatechins (Hesse) 1103.

Hydrochinontetracarbonsäureester (v. Pechmann u. Wolmann) 44.

Kondensation v. Chloralhydrat mit Orcinol (Hewitt u. Dixon) 1294.

Darst. v. Wismutoxyjodidpyrogallat (Hoffmann-La Roche u. Co.) 230*.

Azobenzolderivv. d. Phloroglucins (Perkin) 44. — Neue Synthese des Phloroglucins (Flesch) 666. — Äther d. Phloroglucins u. Synthese des Hydrocotins (Pollak) 667.

Versuche z. Synthese d. Estragols (Moureu) 1231.

Chinone.

Allgemeine Rk. aromatischer Chinone (Blumenfeld u. Friedländer) 45. — Thermochemie d. Chinone u. Hydrochinone (Valeur) 207. 451. — Einw. v. Chlor auf Chinone u. Chinonoxime (Oliverie-Tortorici) 376.

Einw. v. Cyanamid auf Bromanil in Ggw. v. Kali (Imbert) 714. — Phenochinone u. Chinchidrone (Biltris) 887.

Chinonoxime (Valeur) 1232.

Alkohole.

Einw. von Al-Almagam auf Alkohole (Tiszeczenko) 91.

Aldehyde.

Rk. d. Aldehyde u. Ketone (Lumière frères u. Seyewetz) 714. — Darst. der aroma-

- tischen Ketone u. Aldehyde (Verley) 715. — Einw. von Acetylchlorid auf Phenylacetat (Verley) 715. — Acetalbildg. bei orthosubstit. aromat. Aldehyden (Fischer u. Giebe) 937. — Kondensat. v. Nitromethan mit substit. aromat. Aldehyden (Posner) 1104. — Elektrolyt. Reduktion v. Aldehyden u. Ketonen (Kauffmann) 1232.
- Der aus Isobutyraldehyd u. Benzaldehyd entstehende Glykol (Reik) 208. — 2,5-Dichlorbenzaldehyd (Gnehm u. Schüle) 562. — Benzaldehyd (Dain) 668. — Verh. v. Benzaldehyd gegen Phenol (Michael) 1295.
- Anethol (Ornsdorf, Terrasse und Morton) 208.
- Kondensationsprodd. d. Piperonols, Vanillins und Protocatechualdehyds (Rogow) 617.
- Vanillinderivate (Menke u. Bentley) 1054.
- Ketone.**
- Aromatische Oxyketone (Noelting u. Meyer) 45. — Neue Reihe cyclischer Ketone (Béhal) 209. — Darst. aromatischer Ketone und Aldehyde (Bouveault) 239. — Reduktion aromatischer Ketone durch Natrium u. Alkohol (Klages u. Allendorff) 1232.
- Sulfonale cyclischer Ketone (Wallach und Borsche) 838.
- Halogenderivate des Methylphenylketons (Collet) 46. — Stickstoffhaltige Abkömmlinge d. Benzalacetophenons (Tambor u. Wildi) 838.
- Bildg. carbocyclischer Verbb. aus 1,5- u. 1,6-Diketonen durch Überführung in ihre Pinakone (Wislicenus) 888. — α - α -Dibenzoylglutarsäureester (Kuhn) 888. — Redukt. d. Diphenacylessigsäure (Pusch) 888. — Benzalacetophenon (Newman) 889. — Dibenzoyldiphenylpropan (Carpenter) 889. — 2,6-Diphenyl-1,3-dibenzoylkrotonylen (Lehmann) 889. — Bildung v. Fettketonen mittels $AlCl_3$ (Boeseken) 1105. — Derivate d. Tetramethyldiamidobenzophenon (Grimaux) 1105.
- Säuren.**
- Krystallwassertheorie (Salzer) 209. 937. — Zers. v. Sulfonäthern durch W., Säuren u. Salze (Kastle, Murill u. Frazer) 329. — Bildg. v. Benzoyl-, Propionyl- u. Acetylperoxyd (Jorissen) 330.
- Sacchareine (Monnet und Koetschet) 239. — Einw. v. Chloroform u. Alkalihydraten auf Nitrobenzoesä. (Elliott) 564. 987. — Nitrierung von Benzoesäuremethylester (Taverne) 938. — 4-Nitro-2-Aminobenzoesäure (Wheeler u. Barnea) 938. — Derivate von o-Sulfobenzoesäureanhydrid (Sohn) 1105.
- p-Toluolsulfins. (Hälsig) 47. — Abkömmlinge d. p-Toluolsulfins. (v. Meyer) 48. — Hexahydro-m-toluyls. (Sarnow) 498. — β -Isophenylessigs. (Buchner u. Lingg) 889. — Redukt. d. Benzylaminicarbonas. (Einhorn) 1026.
- p-Dinitrodbenzylsulfos. (Ris u. Simon) 48. 839. — Lauronolsäure (Schryver) 1170.
- Oxydation der Phenylloxypivalins. (Dain) 889.
- Umlagerungen bei d. ungesättigten Säuren (Fittich) 451. — β -Benzoylpropionsäure (Kugel) 454.
- Darst. v. Dijodsalicylsäureestern (Gallinek u. Courant) 227*. — Darst. eines Kondensationsprod. aus Salicyls. mit Galluss. 229*. — Doppelsalicylate v. Metallen u. Antipyrin (Schuyten) 456. — Darst. v. Chlor-, Brom- u. Jodsalicyls. (Van Waveren) 499. — Oxybenzoesäuren (Massol) 890. — m- und p-Oxybenzoesä. (Massol) 890. — Methylsalicylat (Adrian) 1295.
- Synthese d. Vanillins (Bouveault) 456.
- Derivv. d. Cykloheptans (Buchner u. Jacobi) 839. — Phenoxycessigsäure (Vandevelde) 988. — p-Methoxy-o-sulfobenzoesäure (Moale) 1107.
- Sinapins. (Gadamer) 500. — Einw. von Formaldehyd auf Galluss. (Möhlau und Kahl) 715. — Formaldehydtrioxyfluorondicarbon. (Möhlau u. Kahl) 716.
- Phthalons. (Graebe und Trümper) 840. — Homophthals. (Graebe u. Trümper) 842. — Einw. v. $FeCl_3$ auf Ketonsäureester (Morrell und Crofts) 939. — Einw. des Anilin u. d. Phenylcarbid auf Ketonen der Reihe $C_nH_{2n-10}O_2$ (Klobb) 1284. — Amide zweier substit. o-Aldehydsäuren (Bistrzycki u. Fynn) 1235. — Kondensationsprodd. aus Amidon zweier o-Aldehydsäuren (Bistrzycki u. Fink) 1236. — Dimethylamidodithylamidooorthobenzoesäuren (Haller u. Guyot) 1295.
- Synthesen mittels Phthalyltetrachlorid (Guyot) 209. 211. — Das Phthalgrün (Haller u. Guyot) 330. — Propylphthalid (Gucci) 1107. — Dimethylanilinphthaloylsäure (Limpricht) 1171.
- Dimorphied. α -Hemipinmethylesters. (Wegscheider) 218.
- Amine, Amide, Azoverbindungen etc.**
- Einw. von o-Xylylenbromid auf Amine (Scholtz) 842. — Acetylierung v. Amidoverbb. (Pawlewski) 1107. — Einw. von Basen auf o-Xylylenbromid (Partheil u. Schumacher) 1108. — Einfl. d. Konstit. d. Ringbildung (Scholtz) 1108.
- Einw. von Chlorschwefel auf aromatische Amine (Edinger) 49. — Darst. d. Anhydroverbb. (v. Niementowski) 331. —

- Einw. d. Ester auf aromatische Amine (v. Niementowski) 332. — Salze von Nitroparaffinen u. Acylderivv. v. Hydroxylamine (Jones) 564. — Synthesen stickstoffhaltiger Verbb. mit Hilfe des Stickoxyds (Traube) 668. — Nitramine u. Isonitramine (Hantzsch) 672. — Isomere Bornylamine (Förster) 1172.
- Amidoazimidobenzol** (Pinnow u. Koch) 49. — Derivv. des p-Amidodimethylanilins (Pinnow und Koch) 52. — Reduktionsprodd. der nitrirten Dimethylaniline (Noelting und Fourneaux) 239. — Die salzsauren Salze d. Mono- u. Di-Methylanilins (Scholl u. Escalles) 333. — Bildg. v. Monomethylanilin aus Dimethylanilin (Cohen u. Calvert) 568. 1028. — Einw. v. o-Sulfobenzoesäureanhydrid auf Dimethyl- u. Diäthylanilin (Sohon) 717. — Einw. von Chlorstickstoff auf Dimethylanilin (Hentschel) 718. — Einw. v. Essigsäureanhydrid auf d. Anilide zweibasischer Säuren (v. Pechmann u. Schmitz) 844. — Einw. v. $TiCl_4$ auf organ. Körper (Kling) 890. — 3,4,5-Tribromanilin u. Derivv. d. as. Tribrombenzols (Jackson u. Gallivan) 939. — Verb. v. organ. Basen mit sauerstoffhaltigen Salzen (Tombeck) 989. — Einw. von CS_2 auf Dimethylanilin (Weinmann) 1028.
- Hydurinphosphors** (Fischer) 52. — Chloraniline (Bischoff) 213. — Nitroaniline (Bischoff) 213. — Nitrotoluidine (Bischoff) 214. — Isonitramine u. deren Spaltung in untersalpetriger Säure (Hantzsch und Sauer) 241. — Einw. v. p-Nitrobenzoylchlorid auf monosubstituierte o-Diamine (Muttelet) 244. — Ortho- u. Para-Amidophenol (Bischoff) 245. — Äthylanilin (Bischoff) 333. — Benzylanilin (Bischoff) 333. — Monomethylanilin (Bischoff) 333. — Hydramide (Delépine) 500. 846.
- Salze des Phenylphenazoniums u. Phenyl-naphtophenazoniums** (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 53. — Salze d. Phenylisophtophenazoniums (Kehrmann u. Helwig) 54. — Das fünfte Isomere d. Rosindulins (Kehrmann und Feder) 56. — Derivv. d. Tetramethyl-m-phenylendiamins (Pinnow u. Wegner) 877. — Reduktion des m-Nitrodiphenyl-p-toluidins (Pinnow) 378.
- Neue Bildungsweise von Farbstoffen der Malachitgrünreihe** (Noelting) 57. — Die Schiff'sche Rk. angewendet auf einige Fuchsin (Cazeneuve) 245. — Bismarekbraun (Täuber u. Walder) 246. — Farbstoffgruppe aus Anhydrobisdiketohydrinden (Liebermann) 334. — Einfl. der Konst. einiger Farbstoffe auf ihre Färbereigenschaften (Liebermann) 456. — Klassifikation d. Farbstoffe (Schaposchnikoff) 501. — Beziehungen von Safraninen, Isorosindulinen u. Rosindulinen (Fischer u. Hepp) 718. — Die Azoniumchromogene (Schaposchnikoff) 722. — Gelber Farbstoff v. sicilian. Sumach (Perkin u. Wood) 1800.
- Diacylanilide** (Wheeler, Smith u. Warren) 58. — Einige Amide aromat. Sulfons. (Schreinemakers) 378. — Doppelsalze d. Anilide mit Kupferchlorür u. -bromür (Comstock) 568. — Oxydation einiger Amidoverbb. (Oechsner de Coninck) 940.
- Einw. v. β -Ketonsäureester auf p-Phenetidin** (Fogolino) 501. — Derivv. d. Prozans (Thiele u. Osborne) 58. — Amidoamidine (Muttelet) 457. — Einw. d. β -Ketonsäureester auf p-Phenetidin (Fogolino) 501. — Isomere Methenylphenyltolylamidine (Zwingenberger u. Walther) 1296.
- Umwandlung einer α -Ketons. in d. zugehörige α -Amidos.** (Erlenmeyer jr.) 379.
- Acyylimidoester** (Wheeler, Walden u. Metcalf) 568. — Einw. v. Hydroxylaminen auf Imidechloride (Ley) 721.
- Neue Bildungsweise d. organ. Säurecyanide** (Claisen) 1266.
- Triazin-Derivv. d. Chrysoidins u. des o-Amidoazotoluols** (Noelting u. Wegelin) 59. — Einw. v. Diazomethan auf Nitrosobenzol (v. Pechmann) 91. — Vinilidenoxanilid (v. Pechmann) 92. — Diazo-verb. aus m-Phenylendiamin (Eiermann) 674. — Kuppelung v. Diazo-verb. (Altschul) 723. — Azimidoverbb. d. Benzimidazole (v. Niementowski) 725. — Diazophenole, Chlor- u. Bromdiazobenzol (Cameron) 940. — Primäre Disazofarbstoffe d. Benzolreihe (Bülow u. Wolfs) 941. — Einw. v. Diazomethan auf Substitutionsprod. d. Nitrosobenzols (v. Pechmann u. Nold) 943. — Oxydation der Hydrazoxime (Ponzio) 1029. 1055. — Benzolazocyanessigester (Weißbach) 1031. — Zersetz. v. p-diazo-o-toluolsulfons. mit Methylalkohol (Moale) 1109. — Einw. v. Diphenyltetrazochlorid auf Acetessigs. u. Benzaldehydphenylhydrazon (Wedekind) 1172. — Diazocyanid (Hantzsch) 1175. — Reduktionsprodd. v. Azoverbb. (Jacobson und Turnbull) 1266. — Ketochloride u. o-Diketone d. Azimidobenzols (Zinke) 1298.
- Einw. d. primären Amine auf Dinitrosacyl** (Boeseken) 93. — 3-Oxy-1,2,4-triazol (Widman u. Cleve) 845. — Bildungsweisen des p-1-Nitrodiphenyltetrazols (Wedekind) 846. — Halbsteitiger Ersatz einer Diazogruppe im Diphenyltetrazochlorid durch Wasserstoff (Wedekind) 847. — Bildg. v. Oxytriazolen aus Semicarbaziden (Young u. Stockwell) 945. — Abbau d. Diphenyltetrazols zum Bladin'schen N-Phenyltetrazol (Wedekind) 1270.

Methyldioxytriasin (Ostrogovich) 95. — Aromatische Diurethane d. Piperazins (Cazeneuve u. Moreau) 835. 838. — Oxydation der sich vom Acetyl, vom Benzoyl u. vom Methan ableitenden Formazylverbb. (Wedekind) 835. — Darstellungsweise d. Phthalazine (Gabriel u. Eschenbach) 836. — Existenz kondensierter Ringe mit Paraverkettungen (Ladenburg u. Herz) 339. — Stereoisomere Piperazin- u. Äthylendiamine (Van Rijn) 880. 727. — Tartrazine (Gnehm u. Benda) 458. — Darst. v. Tetrazinderivv. (Junghahn) 728. — Diazoniumhydrat in wss. Lsg. (Hantzsch) 890. — Azosafra-nine u. Azoniumverbb. aus Tolusafra-nin (Kehrmann u. Wetter) 1271. — Platzwechsel d. orthochinoiden Doppelbin-dungen in d. Azoniumkörpern (Kehr-mann) 1273.

Benzoylphenylsemicarbazid (Young und Annable) 95. — Einw. v. Diisocyanaten auf Amidoverbb. (Snape) 945.

Neue Verbb. d. Phenylhydrazins mit Mine-ralsalzen (Moitessier) 96. — Unsymmet-rische Alkylphenylhydrazine (Michaelis) 96. — Einw. v. Chloroform u. alkoholi-schem Kali auf Phenylhydrazin (Ruhe-mann) 99. — Isomerie d. Anile u. Hydr-azone (Hantzsch u. von Hornbostel) 339. — Einw. v. Benzhydrazid auf Glucose (Pinkus) 460. — Methylierung d. Hydr-azinhydrats (Harries u. Haga) 461. — Derivv. d. Bromtoluylhydrazin (Hewitt u. Pope) 570. 989. — Hydrazinoessigs. (Traube u. Hoffa) 618. — Einwirkung von Äthylaldehyd auf Phenylhydrazin (Causse) 728. — Neue Farbstoffreak-tionen des Phenylhydrazins (Simon) 617. 989. — Paraoxyphenylhydrazin (Altschul) 1031.

Nitrosoverbb. (Matignon u. Deligny) 246. Einw. v. Diazomethan auf aromatische Nitrosobasen (v. Pechmann u. Schmitz) 728. — Einwirkung von Diazomethan und von Jodmethyl und Kali auf Nitro-phenol (von Pechmann und Seel) 729. — Beziehung des dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff (Lachman) 1110. — Nitrosoalphyldroxyamine (Bam-berger) 1110.

Kohlensäurederivate.

Urocaninsäure (Siegfried) 391. — Einw. d. Schwefels. auf aromatisch-symmetrische Harnstoffe (Cazeneuve u. Moreau) 462. — Die aromatischen Urethane d. Conicins (Cazeneuve u. Moreau) 619. 848. — Reduktion v. Äthyl-o Nitrophenylcarbonat u. über o-Oxyppyenoylmethan (Ransom) 1276.

Cyanverbindungen.

Styrolgruppe.

Hydrocinnamid (Delépine) 989. 781. Das 3,4-Dioxycinnamylidencumaranon (Hal-ler und v. Kostanecki) 247. — α -Methyl-zimmtsäure (Dain) 674. — Einwirkung von Natriumäthylat auf α - β -Dibrom-hydrocinnamylester etc. (Leighton) 730. — 2-Oxydibenzalacetone (v. Kostanecki u. Maron) 1176. α -Acetylcumarin (Rap) 381. — Parapseudo-propylnaphtens. (Markownikoff) 731. Einw. v. Essigsäureanhydrid auf Phenyl-propiola. (Michael u. Bucher) 731.

Diphenylgruppe.

Diamidooxydiphenyl, ein neuer Entwickler (Precht) 99. — Einw. v. Tetrazodiphenyl-chlorid auf Benzol (Castellaneta) 99. Ditolylphtalid (Limpricht) 502. — p-Toluylo-benzoës. (Limpricht) 504. o-Dinitrocycandibenzyl (Gabriel u. Eschen-bach) 340. Ammoniak- u. Phenylhydrazinderivv. des α - β -Dibenzoylcinnamens (Japp und Tingle) 100. — Ungesättigte KW-stoffe (Walther) 733. Synthese v. Diphenylhydantoin (Hentschel) 945. Oxime d. Hexahydrobenzophenons u. Hexa-hydropropionphenons (Scharvin) 102. — Kondensation d. Semicarbazide mit den β -Diketonen (Bouveault) 462. — Krystal-lisation des unterkühlten Benzophenons (Schaum) 1177. — Benzophenonderivate (Matthews) 1178. 3-Oxyflavon (Emilewicz u. v. Kostanecki) 1185. — Flavonderivate (Feuerstein u. v. Kostanecki) 1187. — α -Naphtoflavon (v. Kostanecki) 1189.

Indolgruppe.

Synthese v. Naphtindolderivv. (Hinsberg u. Simcoff) 733. Die Fischer'sche Base aus Methylketol u. Jodmethyl (Brunner) 1112. Kondensation d. Isatins zu Cinchoninsäure-derivv. (Pfitzinger) 102. Zur Heumann'schen Indigosynthese (Hent-schel) 1031. — Oxybenzalbromindanone (Klobski und von Kostanecki) 1190.

Terpene und Campher.

Isomerisation des Dihydrocarbons zu Car-venon (Kondakow u. Gorbunow) 105. — Oxydation d. Menthomenthens (Tolloczko) 105. — Synthese u. Konst. d. Isoprens (Euler) 247. 1032. — Derivv. des Gera-niols u. Citronnellols (Flatau u. Labbé) 468. — Rhodinolfrage (Poleck) 468. —

Ketone $C_{10}H_{18}O$ aus Terpinennitrit (Wallach) 272. — Reduktionsprodd. d. Carvons und Eucarvons (Wallach) 572. — Ein neuer isomerer Campher aus Pinen (Wallach) 573. — Pulegens. (Wallach) 574. — Verbb. aus Methylhexanon (Wallach) 574. — Fenchonderivv. (Wallach) 575. — Terpene (Gardner u. Cockburn) 575. 1112. — Ein krystallisiertes Hydrür d. Dicumphens (Etard u. Meker) 734. — Ester u. Pseudoester d. Rhodinols (Erdmann) 892. — Verb. von Terpenen mit Alkalisalicylaten (Duyk) 892. — Zur Rhodinolfage (Bertram u. Gildemeister) 1112. — Campher u. Campherderivate (Blanc) 1278.

Sulphocamphyla. (Perkin jr.) 105. — Synthese d. Camphers. (Bentley u. Perkin jr.) 107. 508. — Zers. d. Camphersäure durch Schmelzen mit Kali oder Natron (Crossley u. Perkin jr.) 107. 505. — Synthese einer isomeren Camphers. (Schryver) 108. 510. — Synthese d. i-Camphorons. (Perkin jr. u. Thorpe) 248. — Konst. d. Camphers. (Bouveault) 250. — Bkk. des Campherchinons (Manasse und Samuel) 341. — Camphorons. (Bredt) 381. — Isoacetophoron u. Camphoron (Bredt und Rübel) 384. — Campherphoron, Isophoron u. Mesityloxyd (Kerp u. Müller) 387. — Isomerie in d. Mentholreihe (Wallach) 570. — Sulfonderivate des Camphers. (Reychler) 619. — Einw. v. salpetriger S. auf Campheroxim (Angeli) 675. — Camphers., Konstitution derselben (Blanc) 1055. 1056. — Einw. v. Äthylaloxal auf Campher (Tingle) 1112.

Synthetische Isoborneole (Bouchardat und Lafont) 893.

Einw. v. PCl_5 auf Fenchon (Gardner und Cockburn) 109.

Naphtalingroupe.

Darst. v. haltharen Diazo- u. Polyazosalzen d. Naphtalindisulfoss. (Fab. de Prod. de Chimiques de Thann) 228*. — Oxydation d. Naphtalins mittels Permanganat (Procházka) 342. — Oxydation d. Naphtalins (Tscherniac) 620.

Anilinazo- α -Naphtol (Witt und Dedichen) 109. — Darst. v. Amidonaphtolsulfoss. (Kalle & Co.) 227*. — Salze d. Dinitro- α -naphtols (Norton u. Loewenstein) 389. — Aminderivv. d. Dinitro- α -naphtols (Norton u. Smith) 390. — β -Naphtol-äther (Bodroux) 893.

Bildungswärme einiger Chinone (Valeur) 1191.

Salze d. Erdöls. (Charitschkoff) 1191.

2,4-Tetrachlor-1,3-diketotetrahydronaphtalin (Zincke u. Egli) 1056.

Naphtylharnstoffe (Young u. Clark) 842. —

II. 1.

Chlor- u. Bromderivv. d. β -Naphtylamins (Claus u. Jäck) 576.

Pyridingroupe.

β -Acetacetylpyridyl (Ferecny) 250. — Direkte Einführung v. Hydroxyl in das β -Oxypyridin (Kudernatech) 250. — Dest. eines Gemenges v. Pyridin mit Propion-, Essig- u. Ameisensä. (André) 843. — Ein Oxyptomain (Oechsner de Coninck) 781. — Darst. v. Nitro- u. Amidooxylutidin (Collie u. Tickle) 848. 1124. — Darst. v. Nitro- u. Amidooxylutidinen (Hall u. Collie) 848. 1124. — Bildung von $\alpha\alpha'$ -Dihydroxypyridin (Ruhemann) 946. — Verbb. d. Pyridins u. des Trimethylamins mit Ameisensä. u. Essigs. (André) 1060. — Synthesen in d. Pyridinreihe, Dihydropyridinsynthese (Knoevenagel u. Fries) 1121. — Synthesen in d. Pyridinreihe, Einw. v. Malonester auf β -Amidocrotonester (Knoevenagel u. Fries) 1122. — Euphtalmin (Harries) 1124. — Pyrolin- u. Pyrrolidin-, Pyridin- u. Piperinderivate (Lipp) 1124. — γ -Halogenpiperidin (Pauly u. Harries) 1125. — Einw. von Brom auf Triacetamin (Pauly) 1126. — Einw. v. Phosphorpentachlorid auf N-Alkylpyridone u. Chinolone (Fischer) 1127. — Acetylierte Pyridine u. Dihydropyridine (Knoevenagel u. Ruschhaupt) 1280. — Einw. v. konzentrierten Alkalien auf Dihydrocollidindicarbonsäureester (Cohnheim) 1281. — Chloriderivate v. Pyridin (Sell u. Dootson) 1300.

Chinolingroupe.

γ -Amidochinolin (Claus u. Frobenius) 111. — α -Amidochinolin (Claus u. Schaller) 112. — Chinaldin- β -carbons. (Claus und Momberger) 251. — Bromierung des o-Äthoxychinolins (Claus u. Howitz) 252. — p-Alkoxychinolin-Alkylate (Claus und Howitz) 390. — Synthese der „Dihydrochinoline aus d. Indolen“ (Plancher) 463. — β -Naphtochinolin (Claus u. Besseler) 785. — α - oder (1)-Naphtochinolin (Claus u. Imhoff) 786. — Strukturbeziehungen d. beiden Naphtochinoline (Claus) 788. — Isochinolin u. Tetrahydroisochinolin (Delépine) 1032. — Einw. v. CH_3J auf Trimethylidihydrochinolin (Piccinini) 1060. — Morpholinderivate (Störmer u. Franke) 1128. — Amido- α oxylepidin u. Lepidinsäure (Besthorn u. Byvank) 1180. — Glauconinsäuren, neue Chinolinfarbstoffe (Doebner) 1192. — Chinolinbasen (Delépine) 989. 1281.

Weniger bekannte Körper.

Derivv. d. Cotoins u. Phloretins (Perkin u. Martin) 113. — Helicin (Van Waveren)

II

511. — Ouabain (Arnaud) 512. 1281. — Ursprung d. Allylsenföls aus d. Wurzel v. *Cochlearia Armoracia* (Gadamer) 512. — Morin u. Konst. d. Flavon- u. Flavonolderivv. (Herzig) 675. — Einw. von Alkalien auf Ouabain (Arnaud) 1301. Bild. von Dihydroxydinicotinsäureäther aus Cyanessigäther (Ruhemann u. Browning) 849. 1131.
- Konst. d. Tropins (Willstätter) 113. — Ammoniumbasen aus d. Gruppe d. Morphins (Vongerichten) 118. — Darst. v. Dihydroanhydroecgonin (Willstätter) 228*. — Dimethylconiin (Mugdan) 252. — Alkaloide d. *Lycoris radiata* Herb (Morishima) 254. — Alkylate d. Papaverins (Claus u. Kassner) 255. — Einwirk. des Piperidins auf d. Kohlensäureäther der Phenole (Cazeneuve u. Moreau) 257. 465. — Stickstofffreie Spaltungsprodd. des Morphins (Vongerichten) 464. — Rotationsvermögen d. Cocainchlorhydrats (Hérissey) 512. — Caffeinverbb. in der Kolanufs (Knox u. Prescott) 577. — Curare u. Curarealkaloide (Böhm) 676. — Verbreitung d. Alkaloide in d. Cinchonapflanze (Schaer) 676. — Derivv. d. Nicotins. (Pictet u. Süssdorff) 677. — Caffeinnatriumbenzoat (Rolla) 678. — Pilocarpidin (Merck) 678. 1132. — Chemie d. Atropinalkaloide (Pinner) 679. — Hydrocinchonin (Hesse) 738. — Abkömmlinge d. Tropins (Van Son) 740. — Pelote (Heffter) 741. — Wismutjodide vegetabilischer Basen (Prescott) 741. — Vork. v. Cholin u. Trigonellin in Strophantusamen (Thoms) 742. 849. — Isomerien in d. Piperidinreihe (Ladenburg) 743. — α -Äthylpiperidin u. sein Methylderivat (Ladenburg) 747. — N-Methylpipercolin (Ladenburg) 745. — Verb. d. Piperidins mit Phenolen (Rosenheim u. Schidrowitz) 781. — Derivv. d. Cinchonins (Grimaux) 782. — Oxyecannabin v. indischem Hanf (Dunstan u. Henry) 849. — Strophantin (Kohn u. Kulisch) 946. — Strophantin u. Strophantidin (Feist) 946. — Garrin (Armendariz) 948. — Chininglycerophosphat (Moncour) 1132. — Pseudotheobromin u. d. isomeren Verb. (Pommerehne) 1132. — Scopolamin u. Scopolin (Luboldt) 1194. 1199; (Schmidt) 1194. — Scopoleine (Luboldt) 1197. — Diuretin (von Sztankay) 1281.
- Jodiertes Eieralbumin (Hofmeister) 120. — Spaltung d. Caseins durch Salzs. (Panzer) 120. — Halogeneiweißderivv. (Blum u. Vaubel) 257. — Neue kolloidale Substanzen (Pickering) 257. — Klassifikation d. Proteinstoffe (Wróblewski) 343. — Spaltungsprodd. der aus dem Coniferensamen darstellb. Proteinstoffe (Schulze) 343. — Unterss. über die Proteinstoffe (Pick) 343. — Aufhebung d. Koagulationsfähigkeit gewisser Eiweißkörper durch metallisches Silber (Schadee van der Does) 620. — Erwiderung (Cohn) 620. — Einw. von Orthophosphors, auf die Albumine des Eiweiß (Worms) 893. — Die einfachsten Eiweißkörper (Kossel) 1061.
- Ätherische Öle (Duyk) 513. 621. 783. — Das ätherische Öl d. Angosturarinde (Beckurts u. Troeger) 513. 679. — Äther. Öle (Gildemeister u. Stephan) 513; (Haensel) 515; (Schimmel & Co.) 258. 990. — Die ätherischen Öle u. natürl. u. künstl. Riechstoffe (Gerber) 121. — Rhodinolfrage (Poleck) 463. — Bestandteile des Rosenöls u. verwandter ätherischer Öle (Bertram u. Gildemeister) 465. — Unterss. von echtem Pfeffermünzöl (Charabot) 621. — Basilicumöl (Dupont u. Guerlain) 744. — Prüfung d. Rosenöls (Raikow) 744. — Mandarinenöl (Flatau u. Labbé) 1133. — Portugalöl (Flatau u. Labbé) 1133.
- Bestandteile d. Guajakharzes (Herzig und Schiff) 679. — Indisches und amerikan. Podophyllum (Dunstan u. Henry) 850. 1133. — Cannabinol (Wood, Spivey u. Easterfield) 948. — Rübenharz. (Andriik und Votocek) 621. 991. — Südwestafrikan. Gummi (Dieterich) 1061. — Zur Kenntnis der Pasta Guaramá (Kirmasse) 1133. — Harzige Substanz aus Rübensaft (v. Lippmann) 1200.
- Gelbe, vegetabilische Farbstoffe (Perkin) 344. — Darst. v. Farbstoffen aus Hydroxyderivaten mittels elektr. Stromes (Alefeld u. Vaubel) 1134. — Lignonfarbstoff (Liebermann u. Cybalski) 1134.
- Cholin u. einige Verb. desselben (Gulewitsch) 893. — Extraktion von Tannin subst. (Parker) 948.
- Schwefel- und Selenverbindungen.**
- Benzolsulfins. als Reagens (Hinsberg) 123. — Einw. von alkoh. Kaliumsulfid und Kaliumsulfhydrat auf symmetrische Dibromsubstitute v. Sulfonen (Troeger u. Hornung) 391. — Die beiden Thiosulfons. d. Naphtalins, sowie o-Toluothiosulfons. (Troeger und Grothe) 392. — p-Benzoyldiphenylsulfon (Newell) 1135. — Einw. v. Phenyl- u. Tolyhydroxylamin auf aromat. Thionylamine (Michaelis u. Peton) 1282.
- Organische Verb. mit anorgan. Radikalen (Michaelis) 123. — Organ. Selenverb. (Michaelis u. Kunckell) 123. — Organ. Tellurverb. (Rust) 124. — Antimonderivv. d. Anisols u. Phenetols (Löbloff) 125. — Aromatische Wismutverb. (Gillmeister) 126.

Metallorganische.

N-Phosphine und N-Phosphoniumverb. (Michaelis) 1284. — Verh. d. Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorsäureester

oder o-Phosphine (Michaelis u. Kaehne) 1286.

Hexaalkyldiarsoniumverb. (Partheil und Amort) 1186.

V. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Physiologie der Gentianose (Bourquelot) 1137. — Die Kohlehydrate d. Gerstestrobes (Cross, Bevan u. Smith) 1178. — Zucker aus d. Orangeschalen (Flatau u. Labbé) 1238.

Verbreitung des Glutamins in d. Pflanzen (Schulze) 784. — Vork. v. Salicylsäuremethylester (Kremers u. James) 991. — Flechtenstoffe (Hesse) 1137. — Flechten u. ihre charakterist. Bestandteile (Hesse) 1301.

Der Überzug der Traubenbeere (Blümmel) 1178.

Amide des Zuckerrohres (Shorey) 61. 784. — Eine stickstoffhaltige Substanz aus Fichtensprossen (Orloff) 259. — Trägt der sogen. Pflanzenleim seinen Namen mit Recht? (Mayer) 465. — Berichtigung 1137. — Ein Inhaltskörper d. Leptoms (Raciborski) 1305.

Farbstoff d. roten Trauben (Sostegni) 61. — Phyllocyansäure (Guillemare) 622. — Farbstoffe des indischen Farbstoffs Delphinium zilil (Perkin u. Pilgrim) 850. 1137. — Metallsalze natürl. Gelbfarbstoffe (Perkin u. Wood) 851. — Unters. über das Chlorophyll u. seine Derivate (Kohl) 992. — Chlorophyll (Étard) 1138. — Chemie d. Chlorophylls (Marchlewski) 1305. — Gelber Farbstoff d. Blätter v. *Arctostaphylos uva ursi* (Perkin) 1305.

Vork. von Cytisin in Papilionaceen (Rauwerda) 260.

Anhäufung v. Eisen in den Früchten v. *Trapa natans* (Mayer) 344. — Unters. v. *Mitchella repens* auf CNH (Fischer) 992. — Ggw. v. CNH in Pflanzen (Hebert) 1138.

Chem. Physiologie d. Baumstämme (Vandelde) 466. — Gehalt d. reifen Stroh- u. Spreuarten an nichteiweißartigen stickstoffhaltigen Stoffen (Holdefeils) 622. — Mineralsubstanzen in normal entwickelten u. verkümmerten Glaskohlrabipflanzen (Zawodny) 622. — Chem. Zus. des Hanfes (Sestini u. Catani) 785. — Das Holz v. *Goupia tomentosa* (Dunstan u.

Henry) 851. 1138. — Jodospongine (Harnack) 894. — Zus. v. Rohrzucker (Leather) 1138. — Schokoladenfarbener Hafer (Balland) 1306.

Pflanzenphysiologie.

Einw. d. Formaldehyds auf d. Keimkraft (Kinzel) 785. — Einw. v. Formaldehyd auf die Keimung d. Zuckerrübensamen (Stift) 895.

Vegetation mit u. ohne Argon (Schloesing) 62. — Aufnahme organ. Substanzen durch d. Wurzeln (Laurent) 259.

Bildg. d. öligen Reservestoffe d. Samen u. Früchte (Gerber) 62. — Umsatz d. Eiweißstoffe in d. lebenden Pflanze (Schulze) 63. — Alkoholbildg. bei intramolekularer Atmung höherer Pflanzen (Godlewski) 65. — Eiweißbildg. aus Nitraten in der Pflanze (Godlewski) 260. — Eiweißbildg. in d. Pflanzen (Zaleski) 623. — Atmung u. Assimilation (Bokorny) 623. — Rohrzuckerbildg. aus Dextrose in der Zelle (Grüfs) 785. 1238. — Zucker- u. Stärkebildg. in Gerste u. Malz (Grüfs) 785.

Bildg. des Chlorophylls (Palladine) 65. — Eindr. d. Mineralsalze auf Form u. Bau d. Lupine (Dassonville) 65.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Anw. d. Dialyse zur Lag. einiger Fragen der physiolog. Chemie (Arthus) 260. — Eisengehalt des Blutes (Hladik) 623. — Eiweißkörper d. Hämoglobins (Schulz) 895. — Einw. der Muskelarbeit auf den Blutdruck (Tangl u. Zuntz) 896. — Vermögen d. Salze einiger Stickstoffbasen, in d. Blutkörperchen einzudringen (Hedin) 896. — Eindr. geringer Mengen S. u. Alkali auf Blutkörperchen (Hamburger) 1139.

Brenzkathechinähnliche Substanz in d. Nebennieren (v. Fürth) 66.

Kreislauf d. Galle im Organismus (Stadelmann) 261. — Neue Gruppe gepaarter Gallensteine (Hammarsten) 623.

Analyse der Fette (Römer) 466. 638. — Klauenfett (Coste u. Parry) 786. — Jod-

fette und ihr Verhalten im Organismus (Winternitz) 896. — Cholesterine (Gerard) 849.

Chemie der Amyloidartung (Krawkow) 261.

Die organ. Grundsubstanz d. Fischschuppen (Mörner) 67. — Darst. eines Kohlenhydrates (Spencer) 624. — Ein neues Glykoprotein im Blutserum (Zanetti) 624. — Die Lecithine im Zuckerrohr (Shorey) 786. — Neue Eiweißkörper aus tierischen Organen (Blumenthal) 786.

Unkoagulierbare Eiweißkörper d. Muskeln (Mays) 262.

Euglena sanguinea (Kutscher) 625. — Hepatische Pigmente bei Vertebraten (Dastre u. Floresco) 1239.

Zucker im Harn (Bretet) 67. — Bedeutung d. Biuretreakt. im Menschenharn (Stokvis) 263. — Urobilin (Thudichum) 263. — Acidität d. Harns (Imbert u. Astruc) 344. — Harn von *Echidna aculeata* (Neumeister) 344. — Alloxurbasen d. Harns (Krüger u. Salomon) 625. — Organisch gebundenes J im Harn (Vitali) 949. — CO_2 im Harn (Girard) 1139.

Unters. über d. organ. Phosphor (Jolly) 787. Labwrkg. (Loercher) 263.

Stercorin (Bondzynski u. Humnicki) 897. Verschiedene Einflüsse auf d. Stoffwechsel (Dunlop, Paton, Stockmann u. Maccadam) 787.

Tierphysiologie.

Beziehungen d. Wachstumsgeschwindigkeit d. Säuglings zur Zus. d. Milch (Pröschner) 345. — Milchnahrung beim Erwachsenen (Rubner) 345. — Natürliche Ernährung eines Säuglings (Rubner u. Heubner) 345.

Ausscheidungsstätten d. Acetons u. Best. desselben in der Atemluft (Müller) 626. — Wrkg. der in d. Nachschwaden enthaltenen Gase auf d. menschl. Organismus u. d. Lichtflamme (Haldane) 1139. 1239.

Grenzen der Absorption v. CO durch das Blut eines lebenden Säugetiers (Gréhan) 67. — Biologie der Leukocyten (Loewy u. Richter) 787. — Blut- u. Organgifte (Brieger u. Uhlenhuth) 950. — Einfluss experimenteller Gallenstauung auf den Glykogengehalt d. Leber (v. Reuss) 950. — Wrkg. einiger narkotischer Stoffe auf d. Blutgase (Thomas) 950.

Die nach Tannin- u. Gallussäurefütterung im Harn ausgeschiedenen Substanzen (Harnack) 68. — Ausscheidung d. Gerbs. im Harn (Stockman) 263. — Vergiftung mit Arsenwasserstoff (Gulewitsch) 897.

Oxydation d. Acetons u. homologer Ketone d. Fettsäurereihe (Schwarz) 264. — Wert d. wichtigsten Nährstoffe für d. Muskelarbeit nach Verss. am Menschen (Zuntz

u. Heyneman) 264. — Zers. d. Chloroforms im Organismus (Desgrez u. Nicloux) 264. 898. — Vergleichung d. Wärme- u. Krafterzeugenden Vermögens der Nahrungselemente mit ihrem Nährvermögen (Chauveau) 467. — Bewirkt d. Inhalation v. Chloroform die B. v. Kohlenoxyd im Blut? (de Saint-Martin) 897.

Pepsinverdauung (Croner) 69. — Verdauung v. Blutfibrin (Mabery u. Goldsmith) 69. — Einfl. d. Erwärmung auf diastatische Fermente (Pugliese) 265. — Wechselbeziehungen zwischen „Salzsäuredefizit“ u. „kombinierter Salzs.“ d. Mageninhalts (Ehrmann) 265. — Chemische Notiz zur Schlatter'schen totalen Magenexstirpation (Wróblewski) 346. — Pepsinabsonderung im normalen Magen (Schtle) 346. — Zus. des normalen Magensaftes (Schtle) 347. — Wie beeinflusst d. Verteilung d. Nahrung auf mehrere Mahlzeiten d. Eiweißzers. (Krummacher) 467. — Analyse d. Mageninhalts (Hewes) 468. 803. — Einfl. d. einmaligen u. fraktionierten Nahrungsaufnahme auf den Eiweißverbrauch (Munk) 787. — Gasentw. bei Pankreasverdauung (Klug) 787. — Einfl. d. Pankreas auf d. Resorption d. Nahrung (Rosenberg) 788. — Spaltungsprod. des Caseins bei der Pankreasverdauung (Riffi) 1179.

Ausscheidung v. Ammoniak u. Ammoniumsalzen im Körper (Rumpf u. Kleine) 265. — Einfl. d. Kohlehydrate, d. Fette u. d. Leimes auf den anorgan. Stoffwechsel (Pugliese) 266. — Einw. d. überhitzten W. auf Eiweiß (Salkowski) 266. — Glykokoll als intermediäres Stoffwechselprod. (Wiener) 626. — Stoffwechselverss. mit Somatose u. Nitrore (Neumann) 627. — B. v. Zucker aus Fett im Tierkörper (Weiss) 898. — Stoffwechselversuch bei Diabetes mellitus (v. Moraczewski) 950. — Schicksale d. Hämoglobins im Organismus (Schurig) 951. — Halogenstoffwechsel (Blum) 992. — Wrkg. v. Sesamkuchen auf d. Milchsekretion u. Butterqualität (Ramm und Mintrop) 1139. — Einfl. der einmaligen und fraktionierten Nahrungsaufnahme auf den Eiweißverbrauch (Krummacher) 1140; (Munk) 1140. — Einw. v. NaCl auf d. Absorption d. Fette (Coggi) 1140. — Rolle d. O beim tierischen Stoffwechsel (Meissl) 1179. — Stoffwechsel bei Leukämie (Magnus-Levy) 1179. — Stoffwechselprod. nach Thymusfütterung (Minkowski) 1306.

Physiol. Unters. über Ionenwrkgg. (Loeb) 69. 1239. — Verwandlung v. Stickstoff u. Kohlenstoff in Körpersubstanz beim Menschen (Atwater, Woods u. Benedict) 468. — Bildg. von Fett im Organismus nach Phosphorvergiftung (Polimanti) 788. —

Das Fett im Säuglingsalter (Knopfmacher) 788. — Tierische Fette (Lummert) 993. — Physiologie d. Fettsbild., d. Glykogens und der Phosphorvergiftung (Pflüger) 1140.
 Physiologische u. therapeutische Wrkkg. d. Spermins (Poehl) 267. — Wrkg. d. Salophens (Goldmann) 267. — Phlorhidzin und verwandte Körper (Cremer) 847. —

Phlorhidzin-Diabetes (Lusk) 847. — Einfluß des Zuckers auf die Leistungsfähigkeit der Muskeln (Schumburg) 789. — Jodothyren und Atropin (von Cyon) 789. — Physiologische Wirkung des Piperidinguajacolata (Tunnicliffe) 789. — Einwirkung des Kupfers auf den thierischen Organismus (Baum u. Seeliger) 852.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Alkoholische Gärung ohne Hefezellen (Will) 69; (Buchner und Rapp) 70. 160. 267. 681; (Delbrück) 70; (Schunck) 899. — Flüchtige Nebenprodukte der Gärung (Chapmann) 72. — Best. der Diastase in d. Gerste (Terrat) 267. — Chem. Beschaffenheit d. Diastase (Wroblewski) 393. — Wrkg. d. Diastasen (Duclaux) 393. — Oxydase (Abelons und Biarnès) 394. — Zymase (Neumeister) 394. — Alkoholische Gärung ohne lebende Hefezellen (v. Manassein) 395. — Gärungserscheinungen (Stavenhagen) 395. — Nachw. d. im Hefepresssaft enthaltenen proteolytischen Enzyms (Geret und Hahn) 680. — Das proteolytische Enzym d. Hefepresssaftes (Hahn) 680. — Variationen d. Bierhefen u. anderer Saccharomyceten (Hansen) 745. — Die Oxydase v. *Botrytis cinerea* (Laborde) 746. — Wrkg. d. Taka-Diastase (Strauss und Stargardt) 789. — Chemische Natur d. Diastase (Osborne) 898. — Gesetz für d. Wrkg. der Diastasen (Duclaux) 899. — Diastatische Substanzen aus Fungus (Takamine) 993. — Diastat. Substanzen in Cerealien (Takamine) 994. — Unvollständigkeit d. Vergärung der aus Holz bereiteten Zuckerflüssigkeit (Tollens) 1202. — Zellenfreie Gärung (Buchner) 1200. Wrkg. d. Labfermentes (v. Freudenreich) 1201. — Einfl. d. Essigs. u. Milchs. auf d. Hefen (Meißner) 1202.
 Einw. v. Ammoniaksalzen auf *Aspergillus niger* (Tanret) 71. — Unters. über die Pilze (Tanret) 71. — Einfl. d. Naturlabs auf d. Reifung des Emmenthaler Käses (v. Freudenreich u. Jensen) 78. — Zers. v. salpetersauren Salzen durch Bakterien (Sewerin) 73. — Aromabildende Bakterien im Emmenthaler Käse (Burri) 267. — *Nitrosobacterium* mit neuen Wuchsformen (Hartleb u. Stutzer) 268. — Reifung d. Käses (Babecek u. Russel) 268. — Verhältnis d. denitrifizierenden Bakterien

zu einigen Kohlenstoffverb. (Jensen) 268. 516. — Cellulosegärung (Omélianski) 269. — Zwei weitere freie Citronens. bildende Pilze (Wehmer) 269. — Einw. von Jod auf pathogene Mikroben (Podgorny) 395. — Grenze d. wirksamen Verdünnung v. Nährstoffen bei Algen u. Pilzen (Bokorny) 395. — Diphtheriebacillus in d. Milch (Feinberg) 396. 1142. — Formaldehyd als Desinfektionsmittel (Walter) 396. — Die antiseptischen Eigenschaften d. Phenolalkohole (Cohn) 397. — Oxydation d. zusammengesetzten Ammoniake durch Bodenfermente (Demoussy) 514. — Filtrierapp. für Toxine (Martin) 515. — Die im Moste vorkommenden Bakterien (Sewerin) 515. — Mikroben d. Wurzelknöllchen d. Leguminosen (Mazé) 517. — Verhältnis d. denitrifizierenden Bakterien zu einigen Kohlenstoffverb. (Stutzer) 517. — Milchsäuregärung der Zuckerstoffe (Péré) 518. — Erzeugung v. Kiefernadel- u. dgl. Dämpfen (Weichmann) 646*. — Konservierung v. Meerzwiebeln (Hammerschmidt) 646*. — Sterilisierung v. Jodoform mit Paraformaldehyd (Chem. Fabr. auf Aktien) 646*. — Ein neues Ferment d. Tartrate (Grimbert und Ficquet) 682. — Salpeterpilz (Gärtner) 682. 749; (Fraenckel) 683. — Orseillegärung (Czapek) 684. — Sterilisieren v. Fil. (Ameye) 696*. — Essigbakterien (Henneberg) 747. — Das im Alinit enthaltene Bakterium (Stutzer u. Hartleb) 748. — Die schwarze Färbung des Käses und Käsevergiftungen (Marpmann) 748. — Fadenziehendes Brot (Holz) 749. — Pneumatischer Verschluss für Sterilisierflaschen (Schulz) 758*. — Alinit (Stoklasa) 789. 996. — Bakterienflora d. Käses (Henrici) 790. — Bakterienbefunde in der Butter (Hormann u. Morgenroth) 800. — Der beste Nährboden für d. Milchsäurefermente (Jensen) 900. — Mucin, erzeugt durch einen pa-

thogenen fluoreszierenden *Bacillus* (Lepierre) 900. — Der Salpeterpilz von Stutzer-Hartleb (Krüger) 900. — Einfl. d. Hopfens auf d. Mikroorganismen (Richardson) 994. — Die Arten der Essigbakterien (Beijerinck) 995. — Desinfektion von Milzbrandsporen durch Phenol

(Römer) 995. — Alinit (Lauck) 996. — Bakteriologie d. Hefe (Wood-Smith) 1141. — Proteolyse durch Hefen (Will) 1141. — Mikroorganismen gebrochener Weine (Bordas, Joulin u. Raczkowski) 1142. — Nachw. d. Tuberkelbacillen in Butter u. Milch (Petri) 1142.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hygienische Beurteilung d. Trinkw. (Kaysers) 127. — Beseitigung von Fleischabfällen etc. (Haefcke) 128. — Hygienische Studien über Kupfer (Lehmann) 128. — Unters. eines zur Ablagerung v. städtischem Kehrriecht benutzten Grundstückes (Kratz) 128. — Formalindesinfektionsapp. (Chem. Fabr. auf Aktien) 129. — Beschaffenheit d. Isarw. (Willemer) 397. Bedeutung d. Vegetation für d. Selbstreinigung der Flüsse (Schorler) 398. — Degener's Verarbeitung städtischer Spüljauche (Fleischer) 398. — Zink in Fleisch (Bettink u. Van Eyk) 399. — Zink in W. (Richards) 399. — Brenner für Formaldehyd-Lampen (Richard) 424*. — Konservierung v. Leichen (de Rechter) 424*. — Desinfektion u. Konservierung durch Lauthan-, Di-, Y- und E-Salze (Drofsbach) 424*. — Abfallwasserreinigung (Proskowetz) 469. — Abwässerreinigung (Wolfmann) 470. — Filter (Duffield) 482*. — Filterplatten (Putzeys) 482*. — Kammerfilter (Mestel) 482*. — Schlammheber (Kirchner) 482*. — Selbstthätige Abgabe v. Fil. (Cameron, Commin und Martin) 482*. — Desinfektionswert des in chem. Kleiderreinigungsanstalten verwendeten Benzins (Ruepp) 580. — Desinfektion mit der Formaldehydlampe (Witt) 580. — Hygienische Studien über Kupfer (Lehmann) 580. — Filterbelegung mit Kreislauf d. Reinigungsfl. (Mürbe) 648*. — Ableitung der Abwässer von Chorkalkumfabriken in öffentliche Wasserläufe (Beckurts) 858. — Färben v. Flusssäuren (Forster) 858. — Reinigung v. Schmutzwässern (König, Haselhoff u. Grossmann) 858. — Formaldehyd u. d. öffentlichen Desinfektionen (Abba u. Rondelli) 951. Neue Methode d. Desinfektion (Walter u. Schlossmann) 1032. — Hochdruck-Pasteurisierapparate (Petri u. Maassen) 1143.

Alcarnose (Hiller) 129. — Illipés-Talg (Becker) 129. — Handelssorten Fenchel (Umney) 180. — Pasteurisieren v. Milch

(Pfeiff) 359*. — Gefrierpunkt d. Milch (Winter) 399. — Konservierung d. Milch durch teilweises Gefrieren (Casse) 399. — Wassergehalt der Butter (Halenke) 400. — Präparate zum Eierersatz 470. — Dalmatisches Olivenöl (Guozdenovič) 471. — Die Milch einer Ziege während einer Lactation (Hucho) 471. — Zus. einiger Sorten Dauermilch (Bergstrand) 471. — Unters. diätetischer Präparate (Mansfeld) 470. — Künstl. Färbung d. Kaffee u. Erkennung ders. (Morpurgo) 472. — Im Handel vorkommende Cardamomarten (Niederstadt) 472. — Die Olivenöle v. Douro (Ferreira da Silva) 472. — Beziehung zwischen d. Caffeingehalt u. d. Güte d. Thees (Graf) 581. — Ursache d. Hemmung der Gelatineverflüssigung durch Bakterien durch Zuckerzusatz (Auerbach) 581. — Darst. eines gebäckähnlichen Nährpräparates aus Casein u. Fett (Liebrecht) 590*. — Darst. v. Fischwurstkonserven (Schönau) 590*. — Denaturierung von Stein- und Siedesalz mittels Melasse (Meyer) 590*. — Räuchern v. Aalen und ähnlich gestalteten Fischen (Waldemann) 590*. — Transportieren von lebenden Fischen (Löhmann) 590*. — Pökeln von Fleisch (Maschinenbau-Aktienges.) 758*. — Transport v. lebenden Fischen (Pich) 758*. — Die anorgan. Konservierungsmittel (Filsinger) 858; (Hefelmann) 854. — Serbischer Käse (Zega und Panics) 854. — Vermischungen v. Polenta mit frischem u. verdorbenem Maismehl (Tivoli) 855. — Die bei der Käsereifung wirksamen Pilze (Johan-Olsen) 952. — Die Erreger d. Reifung d. Emmentaler Käse (v. Freudenreich) 952. 1033. 1034. — Verkäsen v. Milch nach Zusatz lösl. Kalksalzes (Vieth) 952. — Eine neue Kartoffelkrankheit (Sorauer) 1033. — Nudeln (Balland) 1033. — Nährwert des Soldatenbrotes (Pannwitz) 1144. — Passburg'sche Trockenmilch (Baumert) 1144. — Veränderungen des Kaffees beim

Rösten (Hilger u. Juckenack) 1144. — Nährwert des Rindfleisches (Förster) 1145. — Fleischkonservierung (Wacker) 1146. — Fälschungen d. Milch durch Zuckerwasser (Cotton) 180. — Geheimmittel zur Verbesserung d. Kaffees (Sendtner) 180. — Fälschungen v. Wein (Robin) 180. — Fälschungen in der Schweiz (Ambühl) 181. — Neues Milchpräservativ (Stokes) 399. — Neue Milchverfälschung (Stokes) 400. — Fälschungen in Belgien (Van den Bergh) 581. — Fälschungen in Deutschland (Alexander-Katz und Meyer) 581.

— Fälschungen in den Vereinigten Staaten 582. — Gefälschte Milch (Ohly) 854. — Fälschungen in Holland (Van Hamel Roos u. Harmens) 855. — Fälschungen der Mehle (Abeille) 855. — Safran zur Imitation von Rauchfleisch (Kellermann) 1146. — Cichorie, Verfälschung derselben (Ruffin) 1147. — Neue Kaffeegefälschung (Wirtz) 1147. — Wassergehalt stärkemehlhaltiger Wurstwaren (Kayser) 1147. — Fälschung in Holland (Lam) 1148. — Verfälschung in Belgien (de Molinairi) 1148. — Verfälschung des Kaffees (de Nansouty) 1148.

VIII. Medizinische Chemie.

Chemie d. patholog. Ergüsse (Pickardt) 74. — Säuren der Milch, welche NH_3 -Ausscheidung veranlassen (Cerny) 73. — Eiweißkörper im Harn (Rosin) 74. — Gifte der Negritos des malayischen Archipels (Benedicenti) 74. — Kohlenstoffgehalt des Harnes fiebernder Menschen (Scholz) 684. — Einfl. d. Nahrung auf d. Zuckerausscheidung (Rosenstein) 685. — Licitingehalt d. Grawitz'schen Nierenstrumen (Gatti) 635. — Stoffwechsel-pathologie d. Icterus catarrhalis (Schmidt) 685. — Stoffwechselvers. bei Leukämie u. Pseudoleukämie (v. Moraczewski) 685. — Unters. des Speichels (Gérard) 685. — Zuckergehalt d. normalen u. diabetischen Blutes (Kolisch und v. Stejskal) 686. — Alkaptonurie (Stier) 901. — Ammoniak-

salze im kranken Säugling (Keller) 901. — Nachw. v. Nucleohiston bei Pseudoleukämie (Jolles) 901. — Wrkg. d. Guajakols u. seiner Äther auf d. Harnausscheidung (Fonze-Diacon) 901. — Desinfizierende Kraft des Largin, einer neuen Silbereiweißverb. (Pezzoli) 902. — Eiweißzerfall im Fieber (Krehl u. Matthes) 902. — Beziehung zwischen der sauren Funktion und d. biolog. Wrkg. (Curci) 997. — Einfl. künstl. erhöhter Körpertemperatur auf d. Art d. Eiweißzerfalles (Martin) 997. — Kohlehydrate in d. Eiweißverb. d. tier. Organismus (Blumenthal) 997. — Zuckergehalt patholog. Flüssigkeit (Rotmann) 997. — Verdaulichkeit von Eiweißpräparaten (Vis und Treupel) 998.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Calciumphosphoglycerinat (Adrian u. Tril-lat) 131. 214. — Haarfärbemittel (Sendtner) 131. — Analyse d. Insektenpulvers (Durrant) 132. — Einfl. d. Organismus auf d. Toxine (Metchnikoff) 132. — Malaische Pfeilgifte (Vogel) 132. — Toxische u. antitoxische Eigenschaften d. Blutes und d. Galle d. Vipern und Schlangen (Wehrmann) 132. — Neue Arzneimittel 133. 134. 217. 520. 855. 1062. — Jodvasogenstreit (Arnold) 133. — Protargol (Eichengrün) 133. — Unters. neuerer Arzneimittel (Aufrecht) 134. — Charakteristik seltener Harze (Dieterich) 215. — Perubalsam (Dieterich) 215. — Beiträge zum Jodvasogenstreit 216. — Milch-

somatoze (Brestowski) 216. — Tannon (Brestowski) 216. — Darst. pharmazeutischer Präparate (Warnecke) 217. — Darst. einer Caseinquecksilberverb. (Farbwerke) 229*. — Darst. eines Tribromsalols (Rosenberg) 229*. — Aceton als Lösungsmittel für Harze (Hahn) 519. — Glycerophosphate (Astruc) 519. — Hydrargol, ein neues Antisepticum (Gautrelet) 519. — Donkin, eine giftige Aroidee in Surinam (Pool) 520. — Morphologie einiger Drogen (Schumann) 520. — Nekoe, ein indianisches Fischgift (Pool) 520. — Anilipyrin (Merck) 856. — Dermatol (Altan u. Kollo) 856. — Entgegnung, betreffend Malarin (Va-

lentin u. Schwarz) 856. 1062. — Malarin (Erdmann) 856. 1062. — Aiol (Torelli) 857. — Einw. v. Jod auf Antipyrin (Bougault) 858. — Pharmakologie v. Aconitin, Diacetylaconitin, Benzacotin und Aconin (Cash u. Dunstan) 858*. — Antidota d. arsenigen Säure (Glücks-

mann) 958. — Anytin u. Anytole (Löffler) 954. — Über das Creolin (Gawalski) 954. — Cocainum hydrochloricum (Gehe & Co.) 1062. — Guajacyl (André) 1062. — Verfahren z. schnellen Auflösen v. Jod in Ölen (Schmidt) 1062. — Thymoljodid 1063.

X. Agrikulturchemie.

Abhängigkeit d. Menge des in d. wässr. Niederschlägen enthaltenen N von den Winden (Anderlind) 1240.

Nitrifikation d. Ackererde (Schloesing fils) 75. — Kalibedürfnis eines Bodens (Lemmermann) 521. — Nitraginfrage (Stoklassa) 521. — Zus. d. Torfes (v. Feilitzen) 521. — Bildg. v. Ammoniak auf Kosten der organ. Substanz u. d. Humus (Bréal) 955.

Lösungsvermögen verschiedener Pflanzen in bezug auf Mineralphosphate (Schreiber) 400. — Schädliche Wrkg. d. Chilesalpeters (Wagner) 400. — Analyse verschiedener Bodenarten (Petermann) 401. — Beschaffung d. Stickstoffes für d. Düngung aus einheimischen Quellen (König) 401. — Aufnahme d. Salpeters. (Schneidewind) 522. — Natriumnitrat (Pasqualini) 522. — Zerkleinern v. Superphosphat (Chem. Fabr. Aktienges. vorm. Scharff & Co.) 648*. — Die natürl. und industriellen Phosphate (Lasne) 790. — Düngen mit entleimtem Knochenmehl (Ullmann) 1240. — Düngung d. Gerste mit Superphosphat (Ullmann) 1240.

Zus. d. Buchweizens (Balland) 75. — Beziehung zwischen d. Citratlöslichkeit d. Thomasschlacke und das Erntegewicht (Petermann u. Graftiau) 402. — Wrkg.

verschiedener Kalisalze auf d. Zus. u. d. Ertrag der Kartoffeln (Pfeiffer, Franke, Lemmermann und Schillbach) 402. — Phosphorsäurewrkg. bei Feldvers. mit Thomasschlacke u. Knochenmehl (Meissl u. Reitmair) 523. — Wurzel v. Sorghum saccharatum Pers. (Zawodny) 523. — Empfindlichkeit d. Pflanzen gg. Säure im Boden (Maxwell) 791. — Wurzelknöllchen in Wasserkultur (Weber) 791. — Best. v. Pflanzennahrungstoffen im Boden (Maxwell) 792. — Dauer u. Anpassungsfähigkeit d. Knöllchenbakterien an bestimmte Leguminosengattungen (Nobbe u. Hiltner) 955. — Einfl. v. Wasser auf die Entwicklung einiger Kulturpflanzen (Mayer) 1240.

Zus. d. Hafers (de Rawton) 76. — Viehfutterdämpfe (Hübner) 359*; (Josten Sne.) 696*. — Anw. d. Zuckers für die Ernährung v. Rindvieh (Petermann) 403. — Darst. v. Körnerfutter aus Abfällen (Horsky) 758*. — Palmkernkuchen und -mehl (Emmerling) 1241.

Wirksamkeit verschiedenartiger Eiweißkörper auf d. Fleischansatz bei Schweinen (Hagemann) 76. — Einfl. der Verfütterung von Runkelrüben etc. auf die Milchproduktion (Kellner u. Andrä) 792. 1242.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Krystallographie.

Empfindliche Quarzdoppelplatte (Stöber) 76. — Einfaches Theodolitgoniometer (Stöber) 77. — Verknüpfung d. Krystall-

partikel (Goldschmidt) 77. — Zusammenhang zwischen d. krystallographischen Eigenschaften v. isomorphen Salzen u. d. Atomgew. (Tutton) 77. — Homogenität (Viola) 627. — Polymorphie u. die optischen Anomalien v. chlor- u. bromsaurem Natron (Brauns) 1084.

Spezielle Mineralogie.

Limonit nach Breunerit (Döll) 77. — Skleroklas v. Binn (Baumbauer) 77. — Zus. einiger Tellurmineralien (Muthmann u. Schröder) 78. — Entstehung d. Chilesalpeters (Kuntze) 79. — Kiesvorkommen v. Kallwang (Canaval) 79. Stolzit u. Raspit (Hlawatsch) 79. — Dolomit u. Eisenerzbildg. (Lang) 80. — Künstl. Darst. d. Laurionits (de Schulten) 80. — Künstl. Darst. d. Phosgenits (de Schulten) 134. — Darst. krystallisierter Carbonate v. Cd und Mn (de Schulten) 135. — Gleichzeitige künstl. Darst. v. Laurionit, Phosgenat u. Cerussit (de Schulten) 135. — Mineralführung d. Erzgänge v. Střelzko bei Příbram (Hofmann) 403. — Kontakterscheinungen am Lherzolit (Lacroix) 404. — Der Corund führende Fels v. Yogo Gulch (Pirsson) 404. — Saphire v. Montana (Kunz) 404. — Calciostromit v. Drensteinfurt (Laspeyres) 405. — Entstehung d. Talklagers v. St. Lawrence County (Smyth jr.) 405. — Krystallographie d. Montana Saphire (Pratt) 405. — Magnesit v. Caselle (Pioliti) 405. — Konst. d. Arsenkieses (Starke, Shock u. Smith) 406. — Konst. u. Bildg. d. Bauxite (Bourgerel) 406. — Krystallisierte Mineralien aus d. Andesiten d. Insel Théra (Santorin) (Lacroix) 406. — Künstlicher Marmor (Frey) 486*. — Die Zinnober u. Onophris v. Ouen-Shan-Tschiang (Termier) 523. — Best. d. Plagioklase (Bertrand) 524. — Markasit v. Pontpéan (Lacroix) 524. — Mineralogie von Algier (Gentil) 524. — Ursprung der Diamanten in Südafrika (Bonney) 524. Gold in Granit (Ohly) 525. — Kryolith (Henderson) 525. — Minerale d. Umgegend v. Schlaining (Schmidt) 525. — Natürl. Silber in Bleiglanz (Ohly) 525. — Tfol (Lahache) 525. — Mineralog. Notizen aus Atacama (Darapsky) 526. — Cyanit, Zircon u. Anorthit aus North Carolina (Pratt) 628. — Langbeinit (Luedcke) 628. — Tetraëdrisch ausgebildeter Goldkrystall (Martin) 628. — Wasserfreies Calciumsulfat aus Gips (Lacroix) 628. 902. — Beauxit (Fiebelkorn) 686. — Fergusonit (Ramsay und Travers) 902. — Identität von Andorit, Sundtit u. Webnerit (Prior u. Spencer) 1035. — Ktypeit (Lacroix) 1035. — Best. trikliner Mineralien durch Ätzfigg. (Walker) 1114. — Einwirkung von Chlorschwefel auf Mineralien (Smith) 1115. — Lawsonit aus Corsika und Neukaledonien (Lacroix) 1115. — Der Polyolith Thomson's (Lacroix) 1115. — Zeolith (Friedel) 1116.

Geologische Chemie.

Natürl. Phosphate (Carnot) 1036.

Gesteine.

Petrogenie (Schmutz) 135. — Erzyvorkommen im Plattach (Canaval) 136. — Neue Mineralien u. Gesteine aus dem mittleren Schwarzwalde (Sauer) 136. — Kontaktmetamorphose etc. (Dalmer) 407. — Gedritschiefer aus d. südlichen Dalekarlien (Weibull) 408. — Laterite und Rotherden in Afrika u. Indien (Paszarge) 408. — Hornblendebasalt v. Mittelechern (v. Kraatz-Koschlau) 409. — Petrographische Mitteilungen (Bruhns) 409. — Phosphatischer Hornfels (Kastle, Frazer u. Sullivan) 903. — Calcit, Hornblende, Andesin aus d. Siebengebirge (Busz) 1034. — Kontaktmetamorphisches Steinsalz (Lacroix) 1116. — Zersetzungsprodukte d. Pyrit u. Markasit im Pariser Becken auf Naxos u. von Susaki bei Corinth (Lacroix) 1116. — Die Basalte d. Steiermark (Sigmund) 1117. — Der basische Gesteinszug v. Ivrea im Mastal-lonethale (Schäfer) 1117. — Ganggesteine aus d. Scalvethal (Vigo) 1117. — Gesteine von Predazzo (Osann u. Hlawatsch) 1118. Goldhaltige Konglomerate v. Transvaal (Becker) 1118. — Mineralien u. Gesteine aus Monastery u. Griqualand (Lacroix) 1119.

Organogene.

Abstammung d. Erdöls (Charitschkoff) 187. — Zus. d. californischen Petroleums (Mabery) 187. — Konst. d. Cannelkohle (Renault) 629. — Naphtaquellen von Temir-Chan-Schura (Stahl) 629. — Natur u. Ursprung d. Asphalts (Richardson) 687.

Wässer.

Analyse d. heiligen Brunnen von Mecca (Greshoff) 137. — Eine bei Wippenbach entspringende Mineralwasserquelle (Günther) 410. — Färbung d. Wässer (Spring) 410. — Ursprung d. artesischen Brunnen (Lahache) 410. — Mineralw. v. S. Omobono (Carrara) 411. — Anw. des Acidimeters zur Erkennung zers. Milch (Dornig) 630. — Die Eisensäuerlinge von Johannishbrunn in Schlesien (Ludwig) 1036. — Mineralwasser d. Quelle Marmis bei Genf (Rust) 1119. — Zusammens. d. atlantischen Oceans (Makin) 1120.

Luft, Gase.

Die neue Kohlensäurequelle bei Sondra (Schnabel) 412. — Gasausströmungen im Rheinthal oberhalb d. Bodensees (Früh)

412. — Naturgas im Boden d. Niederlande (Rijkes) 412.

Meteorite.

Neues Meteoreisen v. Beaconsfield (Cohen)

413. — Eisenmeteorite (Preston) 526. — Vier neue australische Meteorite (Ward) 629. — Neues Meteoreisen v. Ballinoo (Cohen) 688. — Neuer Bestandteil von Meteoriten (Weinschenk) 1120.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Laboratoriumsnotizen (Jervis) 956. — Flüssige Luft (Dewar) 1036.

Apparate.

Glastafel für Lötrohrproben (Goldschmidt) 137. — Vorrichtung für analytische Best. im Soxhlet'schen Extraktionsapp. (Robertson) 154. — Analyse v. Gasgemischen (Arndt) 428*. — Verifikation d. Saccharimeterskalen (Sidersky) 473. — Eine verbesserte Milchska (Richmond) 527. — Neues Urometer (Chassevant) 527. — Teilung der Leffmann-Beam-Fläschchen (Scott-Smith u. Searle) 528. — Apparat zur Wertbest. des Braunsteins (Nothomb) 631. — App. zur Trennung natürlicher organ. Substanzen (Chabrie) 750. — Tragbarer App. für hygien. Luftanalysen (Bleier) 956. — Versuche mit d. patentierten Dr. Nahn'schen Milchprüfer (Kühn) 957. — Pipettepyknometer (Herles) 958. — Absorptionsfläschchen für Spektralanalyse (Hemmelmann) 1063. — Störung bei Analysenwagen mit Schalen aus Bergkrystall (Farnsteiner) 1242. — App. z. Entnahme kleiner Quecksilbermengen bei d. O.-Best. nach Kjeldahl (Meyer) 1243.

Reagenzien.

Thioessigs. als Ersatz für Schwefelwasserstoff (Dietze) 750. — Acetylen aus quantitatives Reagens (Söderbaum) 848. — Die Fehling'sche Lsg. (Tingle) 751.

Spektralanalyse.

Bieranalyse (Prior) 138. — Spektrometrisch-ärometrische Bieranalyse (Tornoß) 270.

Elementaranalyse.

Elementaranalyse (Dennstedt) 138. — Gleichzeitige Best. d. Kohlenstoffs und Stickstoffs (Mörner) 792.

Gasanalyse.

Industrielle Analyse d. Gase (Buisson) 218. — Gasanalyse u. Blutauspumpung (Gepert) 414. — Analyse d. Acetylgases (Hempel u. Kahl) 528. — Best. d. Magensaftes (Cordier) 585. — Kontrolle der Rauchgasanalyse (Holárek) 630.

Bodenanalyse.

Stickstoffbest. im Boden (Kuntze) 998.

Wasseranalyse.

Prüfung v. Abwässern (Mackey u. Miller) 478. — Stand d. Beurteilung d. Trink- u. Nutzw. 751.

Elektrolyse.

Elektrolytische Trennung v. Cu u. Ag, Cu u. Hg u. Cu u. As (Revay) 414. 582. — Elektrolytische Scheidung d. Kupfers v. d. Gruppe d. positiven Metalle (Neumann) 415. 583. — Metallniederschläge (Winteler) 584. — Der vermeintliche aktive Zustand der durch Elektrolyse dargestellten Gase (Winteler) 585. — Galvanisch gefälltes Eisen (Haber) 958. — Aluminium als Elektrode (Hough) 1063. — Elektrolytische Bestimmungen (Smith u. Wallace) 1063.

Mafsanalyse.

Anw. normalen Natriumoxalats in d. Titrieranalyse (Störensens) 138. — Acidimetrie stark gefärbter Prodd. (Jean) 585. — Acidität d. Harnes (Lamanna) 793.

Mikroskopische Analyse.

Mikroskopische Unters. v. Nahrungs- und Futtermitteln (Hebebrand) 138. — Mikrochemische Analyse d. Glases (Hemmes) 415.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Best. d. Sauerstoffs im W. (Florence) 474.
 Best. d. O im W. (Albert-Lévy u. Marboutin) 751. — Absorption d. Sauerstoffs durch Kaliumpyrogallat (Berthelot) 1149.
 Best. minimaler Schwefelwasserstoffmengen in d. Luft (Lehmann) 139. — Malsanalytische Best. d. gebundenen Schwefels. (Marboutin u. Molinié) 218; (Marboutin) 218. — Schwefelgehalt d. Erdharzes (Peckham) 474. — Best. d. freien Schwefels. in d. Superphosphaten (Crispo) 585. — Best. d. Schwefels im Leuchtgas (Longi) 630. — Malsanalytische Best. d. gebundenen Schwefels. (Telle) 793. — Schwefels. in Wein u. Essig (Bimbi) 793. — Gleichzeitige Best. v. H_2SO_4 u. Kalk in W. (Robin) 959. — Gehaltsbest. d. rauch. Schwefels. u. d. Schwefelsäureanhydrids (Rosenlecher) 1306. — Best. d. Schwefels in Eisen (Franke) 1307. — Titration der gebundenen Schwefels. (Reuter) 1307.
 Jodometr. Best. v. Tellur (Norris u. Fay) 1140.
 Best. d. chloresäuren Kaliums in Pastillen (Dacín) 139. — Best. v. Chlor, Brom u. Jod in Salinenwässern (Richards) 271. — Nachw. freier Salzs. im Mageninhalt (Winkler) 343. — Nachw. v. Halogenen in organ. Verbb. (Raikow) 415. — Trennung u. Best. d. Jod, Brom u. Chlor (Carnot) 529. 858. 904. — Best. v. Perchlorat im Salpeter (Selckmann) 632. — Nachw. v. Perchlorat in Chilesalpeter (Van Breukerveen) 960. — Best. d. Perchlorats in Salpeter (Freytag) 1203. — Best. v. Perchlorat in Chilesalpeter (Foerster) 1308.
 Nachw. v. Brom im Harn (Jolles) 960.
 Prüfung v. Natriumchlorid, Natriumbromid und Kaliumbromid auf Jod (Wentzky) 752.
 Gehaltsbest. d. Fluorwasserstoffs (Zellner) 632.
 Neue gasvolumetrische Best. d. salpetrigen Säure (Riegler) 139. — Erkennung von Salpeters. in d. Milch durch Formaldehyd (Fritzmann) 218. — Best. d. Eiweißstickstoffs in Samen u. Futtermitteln (Stützer) 219. — Stickstoffbest. nach Kjeldahl-Gunning (Wedemeyer) 416.
 Best. d. citratlöslichen Phosphors. in Thomasmehlen (Passon) 140. — Best. d. citratlöslichen Phosphors. (Sjollema) 140. — Best. v. Phosphor in Stahl, Eisen und Eisenerzen (Ohly) 141. — Best. v. Phosphors. bei Stoffwechselverss. (Neumann) 219. — Schnelle Phosphorbest. (Herting) 219. — Best. d. citratlöslichen Phosphors. in Thomasmehlen (Böttcher) 220. — Bewertung der Düngephosphate nach

ihrem Gehalte an citratlöslicher Phosphors. (Wagner) 220. — Unterscheidung d. Knochenphosphate v. d. Mineralphosphaten (Martinotti) 475. — Nachw. des Phosphors in unlöslichen Substanzen durch Stereoelektrolyse (Mayençon) 904. — Volumetr. Best. v. Glycerophosphaten (Imbert u. Pagès) 1150. — Best. d. Phosphors. durch Titration (Hebebrand) 1308.
 Nachw. d. Arsens in Teerfarben (Ortmann) 998. — Trenn. u. Best. v. Arsenik (Patinson) 1036. — Nachw. d. Arsens in Teerfarbstoffen (Hefelmann) 1308.
 Malsanalytische Best. d. Sb (Causse) 271.
 Best. v. CO_2 u. CO (Dennis u. Edgar) 141.
 Best. d. Kohlens. in natürl. Wässern (Seyler) 220. — Best. d. Kohlenstoffs im Eisen (Harbeck u. Lunge) 475. — Best. d. Gesamtkohlenstoffs im Gußeisen u. Stahl (Girard) 632. 634. — Unterscheidung d. alkalischen Carbonate und Dicarbonate im Gemenge (Leyes) 752. — Kolorimetrische Rauchdichtebest. (Fritzsche) 794. — Best. v. CO in d. Luft (Nieloux) 904; (Gautier) 960. 939. — Reagenzien auf CO (Gautier) 961. — Anw. v. Palladiumchlorür z. Best. von klein. Mengen CO in d. Luft (Potain u. Drouin) 999. — Best. kleiner Mengen CO in d. Luft u. Blut (de Saint-Martin) 1037. — Best. v. C in Stahl (Auchy) 1064.
 Best. d. Bors. (Gladding) 1064. — Nachw. von Bors. in Fleisch (Haefelin) 1064.
 Analyse d. Silikate (Leclère) 221. — Best. d. Kieselsäure im Wasser (Jolles und Neurath) 1064.

Metalle.

Neue Methode zur Aufschließung für die qualitative chem. Analyse (Hempel) 221. — Entmischung der Legierungen (Neumann) 272. — Metalllegierungen (Garriques) 416. — Lötöhranalyse (Andrews) 475. — Anw. d. metallischen Natriums, Magnesiums u. Aluminiums in d. qualitativen Analyse (Hempel) 529. — Analyse d. Basen d. vierten Gruppe u. der seltenen Erden (Possetto) 634. — Natriumsuperoxyd in d. quantitativen Analyse (Glaser) 752.
 Nachw. v. Alkalicarbonat neben Dicarbonaten oder Borax (Leyes) 142. — Kalibest. (Diamant) 635. — Analyse der Pfannensteine u. rohen Pottaschen (Jean) 795. — Trenn. u. quant. Best. d. Alkali in Fl. (Hamburger) 1065.
 Malsanalytische Best. d. Na (Fenton) 688. 1037. — Analyse d. rohen Natriumsulfids (Jean) 795. — Ammoniak soda; Abwässer d. Destillation (Jurisch) 1000.
 Unters. d. technischen flüss. Ammoniak (Lange u. Heffter) 416.

Best. des Kalkes (Fram) 796. — Analyse des Calciumcarbids (Bamberger) 1000. 858. — Oxydation des Mn (Gooch und Austin) 1208.

Trennung v. Aluminium u. Beryllium durch Salzs. (Havens) 476. — Bauxit (Phillips u. Hancock) 905. — Unters. d. Aluminiums (Balland) 1065.

Best. d. Cers bei Ggw. v. seltenen Erden (v. Knorre) 142. — Trennung d. Thorerde vom Ceroyd (Hintz u. Weber) 144. Trennung d. Thorerde v. d. Erden des Cerits (Wyrouhoff u. Verneuil) 529. 905. Unters. d. Glühkörper d. Handels (Hints) 796.

Trennung d. Chroms. (Brearley) 688. 961. 1165. — Best. d. Chroms in Chromeisenlegierungen (Fresenius u. Bayerlein) 797. — Volumbest. d. Chroms (Leffler) 1037.

Analyse d. schwedischen Magneteisenerze (Wetcke) 144. — Prüfung d. Salzs. und d. Eisenchlorids mittels Liquor Amyli volumetr. (Klar) 222. — Best. d. Eisens im Blute mittels d. Ferrometers (Jolles) 580. — Elektrolyt. Trennung von Kadmium u. Eisen (Stortenbeker) 961. — Probenahme v. Erzen (Glenn) 1001. — Best. d. Eisens in Kupfersulfat (Lamanna) 1150.

Unters. d. Goldbronze (Riche) 961.

Nachw. von Mn in Pflanzen- u. Ackerde (Pichard) 753. — Quantit. Best. d. Mangans u. Trennung d. Eisens v. Mangan durch Elektrolyse (Kaepfel) 962. — Best. d. Mn (Gooch u. Austin) 1150.

Nachw. von Kobalt bei Ggw. von Nickel (Jaworowsky) 144. — Volumetr. Best. v. Kobalt (Harries) 905.

Volum. Best. d. Nickels (Gautal) 797.

Darst. d. Probemuster v. Werkbleibarren (Moldenhauer) 476. — Analyse d. Mennige (Forestier) 798. — Nachw. v. Blei in Weißblech u. Konserven (Carles) 798. — Trennung v. Blei, Kupfer u. Arsen (Jean) 859. — Best. d. Blei in Erzen (Moldenhauer) 1065. — Best. geringer Mengen Blei in Leitungswasser (Lieblich) 1151.

Best. d. Quecksilberoxydsalze (Vanino und Treubert) 144. — Trennung v. Quecksilber- u. Wismutsalzen (Vanino u. Treubert) 689.

Trennung d. Silbers vom Golde (Witter) 635. — Elektro-analyt. Abscheidung des Silbers (Küster u. v. Steinwehr) 1204.

Rk. v. Jaworsky auf Kupfer (Egeling) 272. — Best. des Cu in Ggw. anderer Elemente (Brearley) 348. — Bestimm. von Cu₂O durch Permanganat (Caven u. Hill) 476. 1001. — Analyse d. Kupfersalze (Sostegni) 580. — Best. d. Kupfers in d. Vegetabilien (Vedrödi) 635. — Elektrolyt. Probe für arsen- u. antimon-

halt. Kupfer (Head) 1066. — Zur Abwehr (Lehmann) 1151.

Elektrolytische Trennung v. Antimon und Zinn (Ost) 145; (Waller) 145. — Trennung von Kadmium u. Zink (Waller) 145. — Trennung von Zink u. Kobalt (Waller) 145. — Elektrolytische Best. v. Cd (Wallace u. Smith) 146.

Jodometrische Best. d. Molybdäns (Euler) 849.

Best. v. Zinn (Pattinson, J. u. H. S.) 1038. Goldprobierverfahren (Bock) 1809.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Chemie d. Tabaks (Kissling) 349. — Best. d. Mineralsubstanzen in Kautschukwaren (de Koningh) 417. — Bestimm. d. Verseifungszahl (Herbig) 859. 1038. — Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode (Wijs) 1066. 1242. — Verbrennungswärme von Ceroalien (Wiley u. Bigelow) 1066. — Methode zum Aufsaugen v. Fl. (Girard) 1309. — Trennung d. organ. Verbb. u. von flüssigen u. festen Körpern (Chabrie) 1309.

Reagenzien.

Zur Frage d. Fehling'schen Lsg. (Gerock) 146. — Fehling'sche Lsg. (Siegfried) 417. — Die Fehling'sche Lsg. (Rosenheim u. Schidrowitz) 417. 798. — Reagenz zur Bestimm. d. Harnstoffs (Meillère) 1243.

Reaktionen.

Rk. d. Salols 222. — Ausführung d. Digitoninrk. (Keller) 222. — Empfindliche Rk. auf Ammoniak (Riegler) 272. — Empfindlichkeit d. Marmé'schen Reagenz zum Nachw. d. Alkaloide (Vreven) 636. Eine sehr empfindl. Rk. auf Gallenfarbstoffe im Harn (Krokiewicz und Batko) 905. — Unterschied v. gekochter u. ungekochter Milch (Leffmann) 1067. — Rk. v. tertiären AA. (Denigès) 1309.

Prüfung auf Reinheit.

Naturbutter mit Safranölrk. (Scheibe) 147. Latente Färbung d. Margarine (Schrott-Fiecht) 147. — Prüfung des Bienenwachses (Niederstadt) 147. — Wertbest. d. Tannalbins (Tambach) 222. — Prüfung d. Rosenöls (Dietze) 228. 1001. — Analyse d. Walrats (Kebler) 223. — Ferrum oxydat. saccharat. solubile (Klar) 224. — Prüfung v. Milchsucker (Beutner) 278. — Ammoniakprobe d. Calcium hydrochloricum (Günther) 850. — Unters. v. Rhabarberwein und Rhabarberextrakt (Schroeder) 850. — Nachw. künstlicher

Färbung (Spaeth) 850. — Beurteilung d. Frische d. Milch mittels Indigolsg. (Vaudin) 350. — Indigoprobe durch Permanganat (Grossmann) 477. — Nachw. einer Verfälschung d. Citronenöls (Mancuso-Lima) 477. — Das Refraktometer in d. Wachsunters. (Werder) 477. 581. — Prüfung d. Chinins (Kubli) 581. — Essiganalyse (Smith) 686. — Best. d. Formaldehyds (Smith) 798. — Ammoniakprobe des Cocainum hydrochloricum (Boehringer & Sna.) 799. — Prüfung d. Käses (Devarda) 799. — Nachweis von Baumwollsaamenöl im Olivenöl (Tortelli u. Ruggeri) 860. — Erhitzung d. äther. Öle mit Schwefels. (Duyk) 860. — Prüf. d. gereinigten Wollfettes (Lifschütz) 1002. — Z. Kennzeichnung d. Margarine 1088. — Weinverfälschung (Hugouenq) 1089. — Holsteere (Holz) 1068. — Unters. d. Perubalsam (Hischsohn) 1068. — Fälsch. d. Piments (Hanausek) 1068. — Milchunters. (Villiers u. Bertault) 1151. 1243. — Verfälsch. d. Citronenöls (Soldaini u. Berte) 1151. — Leitsätze f. d. Unters. d. Balsame, Harze u. Gummiharze (Dieterich) 1205. — Leberthranprüfung (Gawolowski) 1205. — Paracopaivabalsam (Dieterich) 1205. — Acetylzahlen von Harzen (Dieterich) 1205. — Maracaibocopaivabalsam (Dieterich) 1205. — Rationelle Prüf. des Peru- u. Capaivabalsams (Dieterich) 1206. — Siambenzöl (Dieterich) 1207. — Sumatrabenzöl (Dieterich) 1207. — Analyse d. Fette u. Harze (Fahrlion) 1207. — Chromatprobe zur Unters. v. Chininsalzen (de Vrij) 1243.

Nachweis.

Sesamöl kann nicht als Erkennungsmerkmal für Margarine dienen (Raumer) 148. — Nachw. v. Gelatine in Rahm (Stokes) 224. — Nachw. v. Sesamöl in Margarine u. Butter (Soltzien) 224. — Mikroskop. Unters. d. Butter auf Bakterien (Roth) 224. — Unters. v. Margarine u. Butter auf Sesamölgehalt (Soltzien) 224. 1069. — Sulfosalicyls. als Reagens zum Nachw. v. Eiweiss im Harn (Stein) 225. — Nachw. v. Atropin u. Hyoscyamin im Harn (Vreven) 225. — Spektraler Blutnachw. (Ipsen) 417. — Nachw. der Albumosen im Harn (Bang) 418. — Gehalt d. Schokolade an Stärkemehl (Possetto) 418. — Nachw. v. Arachisöl im Olivenöl (Blarez) 477. — Einw. v. Schwefels. auf Strychnin (Bailey u. Lange) 478. — Nachw. von Olivenkernen im Pfeffer (de Molinari) 478. — Anweisungen zur Ausführung d. Margarinegesetzes (Bremer) 636. — Latente Färbung d. Margarine (Bremer) 636. — Nachw. d. Kroyofin im Harn (Schreiber) 636. — Nachw. von

Formalin in Nahrungsmitteln (Jorissen) 637. — Rk. des Harnes (de Jager) 637. — Nachw. v. Pepton im Harn (Freund) 637. — Nachw. eines gelben Azofarbstoffes in Fetten (Geisler) 753. — Nachw. d. α -Naphtols in β -Naphtol (Dubosc) 800. — Nachw. v. Flieddermus im Ergotin (Ceppellini) 861. — Best. von Zucker in Schokolade (Woy) 861. — Glykose in Butter (Crampton) 905. — Nachw. d. Sesamöles (Neufeld) 906. — Bestimm. d. Stärke im Mehl (Dowzard) 906. — Nachw. v. Orleans in d. Milch (Leye) 962. — Nachw. v. Pyramidon im Harn (Jolles) 963. — Nachw. von Gallenfarbstoff im Harn (Rosin) 963. — Gegenwart eines Alkaloids in natürl. Weinen (Guérin) 1039. — Nachw. von Gallenfarbstoff im Harn (Jolles) 1040. — Nachw. v. Blutfarbstoff im Harn (Arnold) 1002. — Nachw. v. Farbstoffen in d. Milch (Froideaux) 1068. — Nachw. v. Sägespänen im Mehl (Le Roy) 1069. — Nachweis fremder Fette in Schweineschmalz und Butter (Cochran) 1069. — Simon's Rk. auf Phenylhydrazin (Rimini) 1152. — Aceton im Harn (Studer) 1152. — Formaldehyd, Nachweis (Rimini) 1152. — Nachw. v. renatur. Spiritus in Spirituosen (Loock) 1207. — Entdeck. v. Baumwollsaamenöl in Ölgemischen (Morpurgo) 1208. — Nachw. v. Schwefel u. Stickstoff in organ. Verbb. (Raikow) 1812.

Quantitative Bestimmungen.

Chemie der Proteinfällungen (Schjerning) 148. 788. — Säurebest. im Biere (Ott) 148. 149. 226. 276. 277. 352. — Best. d. Weinstens im Biere (Magnier de la Source) 149. — Best. des Phenylhydrazins (Causse) 149. 753. — Ausführung d. Säure-, Verseifungs- und Jodzählbest. in d. Analyse d. Fette (Ulzer) 150. — Best. v. Zucker in Kakaopräparaten (de Koningh) 150. — Polarisation von Melassen u. Osmosewässern (Diamant) 150. — Wachsunters. (Buchner) 151. — Reduktion des Kupferoxyduls mit Methyl- oder Äthylalkohol (Brühns) 151. — Best. v. Fett u. Casein in Faeces (Poole) 152. — Best. d. Indicans im Harn (Amann) 152. — Unters. v. Süß- und Südwainen (Barth) 152. — Best. der Wein-, Äpfel- und Bernsteins. im Weine (Schmitt und Hiepe) 225. — Best. der Butter in sehr verdünnter Milch (Froidevaux) 225. — Best. des Alkohols (Cotte) 226. — Best. d. Glycerins in d. Weinen (Bordas und de Raczkowski) 226. — Best. d. Gelatine (Charles) 226. — Best. der Acidität des Harns (Joulie) 273. — Best. der Essigs. (Blount) 273. — Eine allgemein anwendbare Methode d. Best. v. Acetylgruppen

in organ. Verbb. (Wenzel) 278. — Best. der Alloxurbasen im Harn (Salkowski) 274. — Best. der Verseifungszahl mit Natriumalkoholat (Beythien) 274. — Reduktion d. Kupferoxyds mittels Methylalkohol bei d. Invertzuckerbest. (Andrlík und Hraníčka) 275. — Beurteilung des amerikanischen Schweinefettes (Schlegel) 275. — Untersuchungsmethoden d. Bieres (Prior) 276. — Beurteilung der Edelbranntweine (Amthor und Zink) 278. — Bestimmungsmethode d. Caseins in der Milch (Denigès) 351. — Vereinfachung d. Hopkins'schen Methode zur Best. der Harns. im Harn (Folin) 351. — Anw. d. Refraktometers für die Butterunters. (Swaving) 352. — Kontrolle der Butter (Farnsteiner und Karsch) 418. — Best. eines Zusatzes v. Neutralisationsmitteln im Biere (Spaeth) 419. — Süßweinanalyse (v. Raumer) 419. — Quantitative Analyse des Traubenzuckers (Pflüger) 420. — Best. d. Rohfaser in d. Futter- u. Nahrungsmitteln (König) 420. — Best. d. Pentosane (Komers u. Stift) 478. — Best. d. Milchsuckers in d. Milch (Wortmann) 478. — Methode der Fettbest. (Voit) 479. — Malsanalytische u. gasometrische Best. von Hydroxylamin und Hydrazin (Hofmann u. Küspert) 479. — Quantitative Scheidung v. Äthylen und Benzoldampf (Harbeck und Lunge) 479. — Best. v. Phenolen in Desinfektionsmitteln (Spalteholz) 532. — Bleicarbonat in d. chem. Analyse (Morpurgo) 532. — Morphiumbest. (Dietze) 532. — Best. d. Jodzähl (Aschman) 533. 639. — Fettbest. im Rahm (Schmoeger) 533. — Titration d. Bittermandelw. (Stood) 534. — Best. v. Fett in Rahm, Butter u. Käse (Gerber u. Craandijk) 534. — Analyse d. Milch (Deleu) 638. — Jodzähl d. Bienenwachse (Guyer) 639. — Kaffee u. Kaffeesurrogate (Trillich u. Göckel) 639. — Fällung der Albumosen durch Zinksulfat (Bauermann u. Bömer) 640. — Best. d. Mutterkorns im Mehl (Miller) 641. — Best. d. Säure im Wein (Bernard) 641. — Best. d. Acidität d. Harnes (Stroebel) 641. — Best. d. Tannins (Aweng) 641. — Nachw. d. Bors. in den Weinen (Delle) 641. — Best. des Methylalkohols (Lam) 690. — Best. d. Phosphoglycerate (Adrian und Trillat) 753. 862. — Umgestaltung der jetzigen Futter- und Nahrungsmittelanalyse (Schulze) 754. — Methoden der Fettbest. (Polimanti) 754. — Über die, nach dem Gesetze — den Verkehr mit Butter, Margarine etc. betreffend — erforderlichen chem. Unterss. (Kohlmann) 755. — Best. v. Fett u. Casein in Faeces (Smith) 755. — Best. des Kali in franz. Weinen (Magnier de la Source) 755. —

Unters. v. schwarzem Wachs (Blits) 755. — Best. d. Traubenzuckers, Milchsuckers etc. (Riegler) 800. — Best. des Tannins (Aglot) 801. — Best. d. Gerbs. mit dem Polarimeter (Wood-Smith u. Revis) 801. — Nachw. und Best. d. Saccharose im Weine (Bornträger) 802. — Achtzehn Jahre alte Butter (Clayton) 802. — Best. d. Hämateins (Aglot) 802. — Titration d. weinsäurehaltigen Prodd. des Weins (Carles) 808. — Analyse d. Harnes (Bardach) 804. — Malsanalytische Best. der Phosphoglycerate (Falières) 861. — Analyse d. Granatäpfel (Bornträger u. Paris) 862. — Best. d. citratlöslichen Phosphorsäure (Böttcher) 863. — Einw. d. Phosphors. auf Glycerin (Adrian u. Trillat) 907. 1070. — Phloroglucinmethode zur Best. d. Pentosane (Stift) 907. — Fällung d. Harnstoffs mit Phosphorwolframsäure (Chassevant) 908. — Erweiterung (v. Ritter) 908. — Best. d. Hämoglobins im Katzenblute (Aberhalden) 908. — Clerget's Methode zur Best. v. Saccharose (Ling) 963. — Modifikation von Clerget's Methode (Ling u. Baker) 963. — Best. d. Feuchtigkeit in Invertzucker (Thorne u. Jeffers) 1002. — Einheitliche Prüfungsmethoden für fette Öle (Henriques) 1003; (Holde) 1003. — Fettanalyse (Fahrion) 1008. — Best. der Weinsäure (Moszczenski) 1040. — Analyse weinsäurehaltigen Rohmaterials (Schäfer) 1040. — Best. des Indigos (Brylinaki) 1041. — Quantitative Best. d. Xanthinbasen im Harn (Arnstein) 1041. — Volumetrische Best. von Salicylsäuremethylester (Kremers u. James) 1070. — Best. kleiner Mengen Alkohol (Benedict und Norris) 1069. — Best. d. Senföls (Haselhoff) 1070. — Aschenbest. in Zucker (Morpurgo) 1071. — Quantitative Best. d. Zucker in Fleisch u. Harn (Polenske) 1071. — Best. d. Stärke (Wiley u. Krug) 1072. — Löslichkeit d. Pentosane bei d. Stärkebest. (Krug und Wiley) 1072. — Analyse der Fette u. Harze (Dieterich) 1072. 1245. — Zus. v. Milch und Milchprodukten (Richmond) 1072. — Partielle Verseifung v. Ölen u. Fetten (Henriques) 1074. — Chem. Unters. v. Fleisch- und Wurstfarben (Polenske) 1075. — Analyse vulkanis. Kautschukwaren (Weber) 1076. — Analysen v. Citronenkonserven (Bornträger) 1076. — Analyse der Handelsbutter (Violette) 1204. 1811. — Zuckerbestimmung im Harn (Schlosser) 1209. — Polimanti's Methode der Fettbest. (Nerking) 1209. — Zur Abwehr (Möslinger) 1209. — Unters. v. Wachs (Dieterich) 1209. — Kalte Verseifung von Fetten u. Ölen (Dieterich) 1209. — Best. des Zuckers auf elektrolyt. Wege (For-

mánek) 1243. — Acidbutyrometrie, angewendet auf Rahm, Butter und Käse (Gerber u. Graandijk) 1244. — Best. d. Bernsteins. (Bordas, Joulin u. de Raczowski) 1310. — Die Carbonylzahl der Harze (Kitt) 1310. — Analyse weinsäurehaltigen Rohmaterials (Eckstein) 1310. — Bemerk. zu einigen Veröffentlichungen über d. Analyse d. Süßweine (Fresenius) 1310. — Refraktometrische Bieranalyse (Zikes) 1311.

Technische Analyse.

Unters. von Feuerungsanlagen (Fritzsche) 153. — Best. d. Flammpunkts v. Mineral-schmierölen (Treumann) 153. — Prüfung v. Ölfarben (Loesner) 279. 1211. 1311. — Wertbest. des Mineralmaschinenfettes (Kissling) 481. — Analyse der Gerbmaterien (Procter u. Parker) 586. — Best. von Weizenmehl im Roggenmehl (Weinwurm) 641. — Ermittlung d. Flüssigkeitsgrades paraffinarmer Schmieröle (Kissling) 642. 689. 1311. — Sauerstoffprobe für Schmutzwasser und Abwässer

(Bell) 691. — Fett- und Alkalibest. in Seifen (Huggenberg) 756. — Feinheitbest. d. Mehle (Vedrödi) 805. — Technische Analyse d. Knochenfette (Shukoff und Schestakoff) 864. — Zolltechnische Prüfung d. Terpentinöls (Evers) 865. — Rk. d. Kreosote und Gaiakole (Fonzes Diacon) 908. — Best. d. Zuckers in d. Rüben (d. warme wss. Methode) (Weisberg) 909. — Papierprüfung (Goeltzer) 964. 1041. — Unters. der Brennstoffe (Campredon) 964. 1008. 1077. 1078. — Best. d. Erstarrungspunktes v. Paraffinen d. Handels (Kissling) 1005. 1311. — Abnormale Jodzahlen von Schweinefetten (Fernau) 1005. — Best. d. in den Füllmassen enthaltenen Zuckers in Kristallen (Pellet) 1006. 1007. — Prüfung der Leimsorten des Handels (Kissling) 1008. — Prüfung von Rostschutzfarb-anstrichen (Andés) 1041. — Dichtungsmittel für Fahrradpneumatics (Treumann) 1042. — Galizischer Ozokerit (v. Boyen) 1210. — Best. d. Erstarrungspunktes d. Paraffine (Singer) 1210. — Viskosität d. Leims (Fels) 1312.

XIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Verhütung d. Beschädigung von Gefäßen beim Gefrieren (Goldstein) 291*. — Abdampfen, Verkohlen od. Versaschen (Thiemann) 291*. — Rotierende Trockentrommel (Oliver) 291*. — Kontrollieren d. Temperaturen erwärmter Fll. (Nielsen) 291*. — Regelung der Temperatur von Kältemaschinen (The Economical Refrigerating Comp.) 293*. — Absorptionskältemaschine (Künzel) 293*. — App. zur Darst. destillierten W.'s und zum Waschen heißer Gase (Nithack) 293*. — Filter für das Schmieröl bei Kältemaschinen (Weißer) 293*. — Weichmachen harter Wässer mittels Alkali-oleaten (Glaesner, M. u. G. u. d'Huart) 293*. — Sättigung und Reinigung der vom Gefrieren kommenden Salzsole (Weißer) 293*.

Apparate.

Flasche für verflüssigte Gase (Schmitz) 423*. — Wasch- u. Auslaugeapp. (Fairly) 423*. — Wärmeanstauschvorrichtung (Sykora) 423*. — Abdichtung d. Filtertücher in Filterpressen (Hemmann) 423*.

— Reinigen u. Filtrieren v. Fll. (Murney H. J. u. W. Th.) 423*. — Säurefeste, widerstandsfähige Gefäße (Marx) 423*. — Trocknen verschiedenartigen Gutes (Cummer) 423*. — Trockenvorrichtung (König) 424*. — Vakuumtrockenapparat (Palsburg) 424*. — Vakuumtrockner (Walter) 424*. — Röstvorrichtung (Talmone) 424*. — Dampf, Gas u. Elektrizität als Energiequellen (Bowman) 534. — Trockenvorrichtung (Theisen) 646*. — Fernanzeigen d. Temperatur (Lorenz) 646*. — Eisschrank (Stölzle) 646*. — Kühlung d. Verdichter v. Kältemaschinen (Zellner) 646*. — Selbstthätige Regelung d. Behandlungsdauer bei chemischen Arbeiten (Opel) 1086*. — Absorptionsapp. (Hirzel) 1086*. — Druckgefäß (del Proposta) 1086*. — Rührwerk, insbes. für Röstprodukte (Barth) 1086*. — Transport u. Waschen v. Gasen (insbesondere Schwefeldioxyd) welche z. Säturieren v. Flüssigk. bestimmt sind (Porák) 1086*. — Kondensator (Jellinghaus) 1087*. — Vorrichtung zum Trocknen v. feuchten Stoffen (Chem. Fabr. Akt. Ges. vorm. M. Milch & Co. und Paulus) 1087*. — Schleudermaschine (Pankrath) 1087*.

Herst. einer Filtermasse (Grandjean, geb. A. Unold) 1180*. — Klär- u. Filteranlage (Hülsner und Röhrig) 1181*. — Wasserfilter (Kurka) 1181*. — Mischvorricht. für Wasserreinigungsapparate (Wehrenfennig) 1181*. — Desinfektionslampe z. Bildg. v. Formaldehyd (Trillat) 1181*. — Mit Kolben ausgestattetes Sammelgefäß an Milchsterilisierapparaten (Jara) 1220*. — Luftdichter Verschluss für Konservbüchsen (Wurzburg) 1220*. — Sterilisierapparat für Milch etc. (v. Bühler) 1220*. — Druckkessel z. Kochen und Konservieren (Beuck) 1220*.

Bergbau.

Anw. v. Acetylengas in Bergwerken (Ohly) 534.

Elektrochemie.

Vermehrte Verwendung d. Asbestes in d. Elektrochemie (Schilling) 154. — Schweißverfahren mit Hilfe des elektrischen Stromes (Kalker Werkzeugmaschinenfabr. etc.) 159*. — Primärelement mit filterartigem Behälter (Fuchs) 159*. — Behälter zur Aufnahme der positiven Elektrode v. Sammlerbatterien (de Contades) 159*. — Behandlung von sulfidischen Erzen (Threlfall) 280. — Darst. v. Akkumulator-Rippenplatten (Kernaul u. Hesse) 291*. 292*. — Gießen v. porösem Metall für Akkumulatorplatten (Pollak) 292*. — Gießen von Gitterträgern für elektrische Stromsammler (Pascetto) 292*. — Trockenelement mit innerem Flüssigkeitsvorrat (Krayn und König) 292*. — Galvanische Batterie mit Luftdepolarisation (de Ruzé de Lavison) 292*. — Elektrolytischer App. mit gewundenen Elektroden (Peyrussou) 292*. — Gitterplatte für elektrische Sammler (Majert) 292*. — Verarbeitung d. Elektrolyten in amerikanischen Kupferwerken (Ulke) 353. — Darst. einer M. für elektrische Widerstände (Parvillée) 482*. — Darst. v. Akkumulatorplatten (Majert u. Berg) 483*. — Elektrischer Schachtofen (Chavarria-Contardo) 483*. — Gießform für Akkumulatorplatten (Spiefs) 483*. — Schutzhülle für Elektroden aus Holzkohle (Silberstein) 483*. — Elektrischer Ofen (Price) 483*. — Elektrode für elektrische Sammler (Schneider) 483*. — Elektrischer Ofen (Patin) 483*. — Elektrischer Ofen zur Darst. künstl. Zähne u. Gaumenplatten (Timme) 646*. — Nachbilden v. Reliefs (Rieder) 647*. — Elektrolytische Darst. v. Stickstoffverbh. (Nithack) 647*. — Elektrolytische Gewinnung von Erdalkalihydroxyden (Pataky, H. u. W.) 647*. — Darst. von

Alkaminen der cyklischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege (Chem. Fab. auf Akten) 647. — Verarbeitung von Legierungen, welche neben Silber und Blei, Zink etc. enthalten (Rösel) 647*. — Darst. v. Sammelelektroden (Marschner & Co.) 648*. — Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff auf elektrolytischem Wege (Hammerschmidt und Hess) 805. — Elektrolyse von Metallsalzen (Arlt) 965*. — Wirks. Masse für elektr. Sammler (Boehringer Sohn) 966*. — Silberbeläge mit Metallen galvanisch zu überziehen (Höpfner) 1087*. — Elektrolyt. Verf. z. Nachbildung v. Druckplatten (Rieder) 1087*. — Maschine z. Füllen v. Akkumulatorenplatten (Franke) 1087*. — Herst. biegsamer elastischer Körper auf elektrolyt. Wege (Krüger) 1087*. — Pressverfahren z. Herst. von Elektrodenplatten für elektr. Sammler (Kluppel) 1088*. — Vorricht. z. elektrolytisch. Überziehen v. Draht (Preschlin) 1088*. — Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen (Bell und Son) 1088*. — App. z. Herst. v. Röhren durch elektrolyt. Metallniederschläge (Elmore) 1088*. — Elektrolysierapparat m. Quecksilberkathode (Brunel) 1180*. — Waschapp. für Amalgam (Störmer) 1180*. — Dreikammeriger Ozonapp. (Andreoli) 1180*. — Traggerüst f. Sammlerelektroden (Elektrizitäts-Ges. Triberg) 1180*. — Geschlossenes Sekundärelement mit Füllhals (Mouterde, Chavant und George) 1180*. — Negative Elektrode für Akkumulatoren (Bomel u. Bisson, Bergès & Cie.) 1180*. — Darst. v. Isoliermasse f. elektrotechn. Zwecke (Magdolf) 1220*.

Metalloide.

Gewinn. v. Sauerstoff (Kassner) 1211. — Darst. v. Schwefels. (Blau) 484. — Wiedergewinnung v. S aus H_2S (Carulla) 534. — Gloverthurm (Bohrmann u. Niedenfür) 966*. — Darst. d. Überchlors. und ihrer Salze mit Hilfe der Elektrolyse (Foerster) 909. — Verarbeitung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlauge (Schwarz u. Weishut) 1182*. — Gewinnung von Fluoriden (Mills) 483* — Darst. v. Fluoriden (Reich) 1182*. — Zerkleinern v. Superphosphat (Chem. Fabr. Akt.-Ges. vorm. C. Scharf & Co.) 1184*. — Gewinnung reiner Kohlens. aus Gasmischen (Thalwitzer) 483*. — Verunreinigungen fl. Kohlens. (Lange) 691. — Darst. v. Graphit (Bergmann) 1182*. — Darst. v. Bors. u. Borax (Rickmann und Rappe) 1181*. — Fabrikation u. Eigenschaften d. Carborun-

dums (Kohn) 280. — Industrielle Be-
handl. d. Smaragds (Lebeas) 1245.

Alkalien, Salze.

Reinigen v. Salzen (Baker) 1183*. — Re-
generierung d. Alkalien aus d. Ablaugen
d. Sulfat- u. Sulfat-Zellstofffabr. m. Thon-
erde (Müllner) 1183*.

Einfl. d. Salzzusatzes in d. Ammoniaksoda-
fabrikation (Jurisch) 154. — Ammoniak-
soda (Jurisch) 155. — Ätznatron (Ju-
risch) 806.

Abwässer d. Ammoniaksodafabriken (Ju-
risch) 691. 1245. — Abwässer d. Ammo-
niaksodafabriken (Schreib) 1042. 1245.

Darst. v. Alkalinitrit (Balzer & Co.) 294*.
Darst. v. Natriumsuperoxyd (Neuendorf)
485*. — Darst. v. Borax (Massau und
Tilliére) 648*. — Darst. v. Alkalinitriten
(Verein. Chem. Fabr. Leopoldshall Akt.-
Ges.) 966*.

Darst. v. Salmiakgeist aus Gasw. (Berlin-
Anhaltische Maschinenbau - Akt. - Ges.)
648*.

Calciumcarbid (Sieber) 1211.

Fabrikation v. Chlorbarium u. Blanc fixe
(Jurisch) 806.

Darst. v. Beryllium (Liebmann) 484*. —
Darst. v. Doppelsulfiden d. Aluminiums
(Péniaikov) 485*. — Anreicherung des
Thoroxydgehaltes (Buddéus, Preulsner,
Itzig und Oppenheimer) 485*. — Ultra-
marinfabrikation (Ohly) 534.

Gewinnung v. Ferro- oder Kupfermangan
(Schwarz u. Weishut) 966*. — App. z.
Behandlung v. Nickelerzen (Mond) 966*.

Glasspiegel im Altertum (Berthelot) 155.
— Schneiden von Glasgegenständen
(Becker) 294*. — Glasgefäße mit Ver-
schlußrinne (Wagener) 294*. — Glas-
macherpfeife (Brun) 294*. — Darst. v.
Emailleplatten (Stiel) 294*. — Erzeugung
v. haltbarem Metallluster auf Glas, Por-
zellan u. dgl. (Alefeld) 486*. — Analysen
einiger Rohmaterialien d. Glasfabrikation
(Jurisch) 806. — Herstellung von Glas-
tafeln, Walzen, Rohren etc. (Siebert)
1184*.

— Blaudämpföfen, Einrichtung
daran (Lengsholz, Chr. u. J.) 1184*. —
Vorrichtung an Pressen zum Zuführen
von lockerem Prefsut (Schmidt) 1184*.

Glasur für Steingutkrüge (Sendtner) 155.
— Stanzöl (Voitländer) 159*. — Darst.
v. Dachziegeln (Cramer) 159*. — Heiz-
vorrichtung (Bock) 159*. — Darst. klein-
stückiger Briketts (Heye u. Konsolidierte
Solinger Braunkohlenwerke) 294*.

— Glasieren v. keramischen u. Metallgegen-
ständen (Gullich) 294*. — Bedrucken
ebener Flächen v. keramischen Erzeug-
nissen mittels Lichtdruckplatten (Grundy
und Lingard) 486*. — Wiedergabe pla-

stischer Originalarbeiten (Schirm und
Lessing) 486*. — Darst. hohler Kunst-
steine (Küpper) 694*; (Loewensohn) 694*.
Kontinuierliche Brennöfen (Günther) 694*.
— Darst. von Verblendern durch Engo-
bieren (Hoyer) 694*. — Verschmelzen v.
Glasgegenständen (Richter) 694*. — Dar-
stellung v. Kunststeinen (Bohm u. Voel-
kel) 694*. — Poröse Drainröhren (Fritze)
694*. — Porzellandekoration (Zeh) 967*.
— Herstellung v. Bekleidungsplatten aus
Thon (Vlček) 1184*. — Rundofen mit
Feuerungsrosten (Janitz) 1184*.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Quantitative Best. d. Alkaloide (v. Katz)
1244.

Konst. d. hydraulischen Mörtel Newberry,
S. B. u. W. B.) 281. — Erhärtungstheorie
d. natürlichen u. künstl. hydraulischen
Kalkes (Zulkowski) 806.

Metallurgie.

Allgemeines.

Erzielung poröser Gufsstücke (Gothias) 291*.
— Trockensumpf (Altena) 291*. — Auf-
bereiten v. körnigem Gut (Martyn) 482*.
— Brennen von goldhaltigen Quarzen
(Gutensohn) 482*. — Schleudersichtver-
fahren (Maiche) 482*. — Herstellung v.
Metallen od. Metalloiden od. Legierungen
derselben (Goldschmidt) 1183*.

Apparate.

Doppelter Gichtverschlufs (Lewia) 1183*.
— Pneumatisches Pochwerk zum Zer-
kleinern v. Erzen (Embleton) 1183*.

Eisen.

Herdschmelzofen (Imaizumi) 484*. — Tem-
perofen (Schnée) 484*.

Nickelstahl (Simmersbach) 1078. — Mikro-
struktur des Stahles und der Härtungs-
theorien (Sauveur) 1078. 1079. 1080. 1212.

Übrige unedle Metalle.

Röstreaktionsverfahren für Schwefelblei-
erze (Huntington u. Heberlein) 646*.

Bearbeitung sinn-, antimon- u. edelmetall-
haltiger Erze (Apitz) 484*. — Fry-Da-
vid-Ledoux-Prozess zur Behandlung von
Sulfiden 1081. — Gewinnung von Zink
u. Alkalien oder v. Zink, Alkali u. Chlor
(Frank) 1182*.

Einbinden v. feinverteiltem Zinnoxid (v. d.
Linde) 485*. — Verarbeitung d. Schlacken
v. Zinnerzschmelzen (Bohne) 1188*.

Gewinnung v. reinem Kupfer (de Mayol
de Lupé) 484*. — Reines Kupfer (West-
moreland) 1081.

Reduktion v. Chrom im elektrischen Ofen (Aschermann) 294*.

Reinigen v. Aluminium (Placet) 1183*.

Edle Metalle.

Aussiehen v. Gold aus goldhaltigen Antimonerzen (Longridge u. Hollomay) 294*.
— Anwendbarkeit des Cyanidprozesses für Silber und Gold-Silber-Erze (Pauli) 691. — Goldscheidung auf elektrolytischem Wege (Wohlwill) 910. 1042.

Auslaugen v. Gold u. Silber (Dupré) 966*.

Trennung d. Silbers vom Gold (Witter u. Zuschlag) 155; (Netto) 232. 865. — Die sogen. elektive Wrkg. d. KCy für Gold (Dixon) 282. — Verluste bei der chlorierenden Röstung d. Erze (Kroupa) 282. — Gewinnung v. gold- u. silberreichem Blei (Feit) 485*. — Sulman-Teed-Prozess (Sulman und Teed) 534. — Cyanidverfahren (Pitblado) 1042; (Beilby) 1042; (Ellis) 1043. — Der neuere Goldchlorinationsprozess (Rothwell) 1082.

Verarbeitung der Metalle.

Gewinnung v. Metallen u. Metalllegierungen durch elektrische Erhitzung (Aschermann) 484*. — Kohlenstoffhaltige Legierung v. Fe, Mn u. Ni (Hadfield) 484*.

Polieren d. Aluminiums 807.

Schabloniervorverfahren für Emaillewaren (Busath) 293*. — Überzug v. Carbonat auf Kupfer u. Kupferlegierungen (Lismann) 294*.

Zuckerfabrikation.

Rolle d. Pentosane in d. Rohzuckerfabrikation (Komers u. Stift) 911. — Peptone in d. Säften d. Rübenzuckerfabrikation (Rümpler) 1212.

Entzuckern von Melasse (Langen) 232*. — Darstell. rinnenförmiger Rübenschnitzel (Kriegel) 232*. — Raffination v. Rohrzucker (Langen's Erben) 232*. — Die Kalidtingung u. ihr Einfl. auf d. Rübenmüdigkeit (Hollrung) 1246.

Natur des in Zuckerrohrsaften etc. enthaltenen reduzierenden Zuckers (Pellet) 155. — Einw. d. schwefigen u. d. hydro-schwefigen S. auf reine u. unreine Zuckerlagg. (Beaudet) 283. — Seltener Aschenbestandteile aus Zuckerfabrikschlempekohlen (v. Lippmann) 354. — Einwirkung von SO₂ auf reine Zuckerlösungen (Urbain) 454. — Rolle der Pentosane in d. Rohzuckerfabrikation (Stift) 354. — Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd zur Klärung v. Zuckerlagg. für Polarisationszwecke (Stift) 355. — Auswaschen von Bleisaccharat mit alkalihaltiger Waschl. (Kasner) 360. — Vorrichtung v. Kandispotten (Tscher-

nitschek) 360*. — Heizvorrichtung für Vakuumkochapp. (Greiner) 360*. — Entleerung v. Melassebehältern (Wiedhan) 591*. — Abscheidung v. Zuckerarten als Bleisaccharate (Kasner) 591*. — Verdampfungsapp. (Morison) 592*. — Sand- und Steinfänger für Rübenschwemmen (May) 592*. — Verarbeitung v. Sorghumarten auf weisse Stärke (Dobrin) 592*. — Auffangvorrichtung für Diffuseurdeckel (Faber) 592*. — Vorseiden von Rohsaft auf kaltem Wege (Ragot) 592*. — Darst. v. Zuckertafeln oder -blöcken (Ranson) 592*. — Elektrohydrosulfitation (Urbain) 642. — Entfärbung v. Zuckersaft (Ranson) 759*. — Reinigung von Zuckersäften (Harm) 759*. — Schnitzel-presse (Bergreen) 759*. — Reinigungs-vorricht. f. stehende Dampfapp. (Nowak) 872*. — Gewinn. großer gut ausgebild. Krystalle aus Lsgg. insbesondere Kandis (Wulff) 872*. — Entfernen v. Diffuseuren (Pfeiffer) 1221*. — Zentrifugen zur getrennten Abführung d. verschied. Sirupe (Lubinski u. Krajewski) 1221*. — Waschmaschine für Rüben, Kartoffeln etc. (Fritsche) 1222*. — Alkohol- u. Wasserdigestion (Kovář) 1246. — Dunkelfärb. d. Rübensäfte (Gonnermann) 1246. — Chem. Reinig. d. Sirupe (Sirta u. Hudec) 1247.

Kohlehydrate.

Behandl. v. Kartoffelstärke mit Chlor in d. Wärme (Siemens & Halske, Akt.-Ges.) 872*.

Produkte der Gärung.

Neue Verfahren in d. Gärungsindustrie (Petit) 1218.

Branntwein.

Cognac d. Handels (Pinette) 157. — Denaturieren v. Spiritus mittels Acetonöle (Lang) 591*. — Ist Methylalkohol ein normaler Bestandteil in Rum u. Arak? (Geerligs) 642. 643. — Spiritus aus Cellulose u. Holz (Simonsen) 808. — Acetonöle als Denaturierungsmittel (Klar) 964. — Paprika als Ersatz für Alkohol (Kellermann) 1082.

Bier.

Eiweiss- und Glutintrübung des Bieres (Reinke) 157. — Stellung u. Beurteilung d. Maltonweine (Schiller-Tietz) 283. — Behandlung v. Fil. mittels Elektrizität (Frum Nachf.) 359*. — Spülvorrichtung für Hohlgefäße (Krug) 359*. — Entschalen v. Maische (Pieper) 359*. — Verarbeitung v. Lupinen für d. Hefen-

fabrikation (Schowell) 591*. — Verwendung v. Glaskörpern mit rauher Oberfläche zum Klären von Bier (Tauer und Bornstein) 591*. — Gewinnung v. hülsenfreier, roher, unverzuckerter Maische (Lapp) 591*. — Enzinger-Filter (Lafar) 692. — Gefäß für obergäriges Bier (Heinemann) 696*. — Abdichtung für Filter (Dörries) 758*. — Malz auf der Darre (Daner) 758*. — Gärbottichkühlschlange (Vogel) 758*. — Läuterbottich (Rost) 758*. — Gewinnung u. Benutzung v. an Antiseptica gewöhnter Hefe (Effront) 759*. — Lüften d. Keimgutes (Brunner) 759*. — Rahmen z. Bewegen v. Flüssern b. Pichen (Hensi) 872*. — Verwend. d. Hefe in großem Maßstabe z. Ernährungszwecken 964. 1043. — Furfuröl im Bier (Heim) 1082. — Zus. d. Maltopeptons (Thomas und Warcollier) 1202. — B. u. Verbleib d. Furfuröl im Brauereibetrieb (Windisch) 1213. — Phosphors. in Gerste u. Malz (Matthews u. Woolcott) 1214. — Läutevorrichtung für Bierwürze (Pütz) 1221*.

Wein.

Dreiweghahn (Rietzel) 232*. — Moselweine (Schnell) 233. — Beurteilung d. Süd- u. Süßweine (Fresenius) 234. — Beurteil. d. Weine (Möslinger) 234. — Einfl. des Wismutsubnitrats auf das Sauerwerden d. Obstweines (Dufour u. Daniel) 235. — Reinhefe in d. Weinbereit. (Jørgensen) 236; (Behrens) 236; (Becker) 236. — Erwid. (Becker) 236. — Pneum. Malztrommel (Pieper) 590*. — Imprägnierapp. f. Wein (Kefaler) 590*. — Verfahren, um Korke dicht schließend zu machen (Michaelis) 591*. — Auswitterung v. Flüssern (Iverson) 591*. — Die Oxydase d. Trauben (Bouffard u. Semichon) 643. — Glycerin in d. Weinen (Laborde) 643. — D. schwefelige Säure im Weine (Rieter) 644. — Erzeugung v. Weißweinen aus roten Trauben (Martinand) 808. — Weinbild. (Boettinger) 865. — Die sogenannten „gekochten“ Weine (Paris) 866. — Kontinuierl. Saftgewinn. aus Trauben (Prinz) 872*.

Andere.

Ein stark sauer schmeckendes Getränke d. Eingeborenen Südafrikas (Rothenbach) 356. — Soldatenkwas (Kubarew u. Terrechtchenko) 644.

Fette und Wachs.

Festklebmen d. Druckplatten an Drückköpfen v. Seifenschneidmaschinen (Rost u. Co.) 1220*.

Leinölfirnisse u. Olfarben (Lippert) 287. — Verh. v. Kreide, Bleiweiß, Öcker gegen einige Öle (Boettinger) 644. — Firnisse u. Lacke (Bottler) 645. — Firnis und Leinöl (Bach) 808. — App. z. Abdampfen v. Fetten, Ölen, Laugen etc. (Schmidt) 1220*.

Ausländisches Bienenwachs (Dietze) 535.

Organ. Verbindungen, verschiedene.

Darst. eines Gemenges v. Dicumpher und Dicumphendion (Farbwerke) 295*. — Haltbare Doppelverbb. aromatischer Diazokörper (Farbwerke) 295*. — Darst. e. dichlorierten Base aus Benzidin (Levinstein Lim., Crumpsall Vale Chem.) 295*. — Darst. v. Acetantranils. (Badische) 295*. — Darst. v. Verbb. von Stärke u. Gummiarten mit Formaldehyd (Classen) 295*. — Darst. alkylierter Harnsäuren (Fischer) 296*. — Darst. v. p-Nitro-methoxyphenylbrenztraubens. (Reisart) 296*. — Darst. v. Hydrasonaphtolsulfoss. (Ges. f. chemische Industrie) 296*. — Reduktion org. Verbb. auf elektrolytisch-chem. Wege (Kellner) 539*. — Darst. v. neutralem Blei-, Kupfer- u. dergl. Acetaten (Schmidt) 539*. — Darst. v. Cyaniden (Mehner) 539*. — Umw. schwerer KW-stoffe (Compagnie Internationale des Procédés A. Seigle) 539*. — Isolierung hydroxylierter Phenoläther aus Gemengen (Lederer) 540*. — Darst. v. Monoalkyläthern (Merck) 540*. — Darst. v. Doppelverbb. d. essigsauren Thonerde (Athenssädt) 540*. — Darst. v. Hydrocotarnin aus Cotarnin (Wolfenstein u. Bandow) 540*. — Darst. v. Saccharin (Soc. Chim. des Usines du Rhône arct. etc.) 540*. — Darst. v. Oxamins. d. Benzidinreihe (Farbenfabriken) 541*. — Darst. von Imidoharns. (Boehringer & Söhne) 541*. — Darst. von Anhydro-p-amidobenzyl- (bzw. -m-tolyl-) alkohol (Kalle & Co.) 541*. 812. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus Gerbss. u. Hexamethylen-tetramin (Hock) 541*. — Darstell. d. wirksamen Substanz d. Bronchialdrüsen (Hofmann Nachf.) 542*. — Darst. v. o-Toluolsulfochlorid (Majert & Ebers) 542*. — Anreichern von Gerbstoffbrühen und Extrakten durch Elektrolyse (Cerych) 542*. — Darst. v. Cyanverbb. (Vidal) 542*. — Darst. v. Guajaköl (Kalle u. Co.) 542*. — Darst. v. alphylierten Amidomalons. (Blank) 542*. — Darstellung alkylierter Harnsäuren (Boehringer & Söhne) 760*. — Verbindungen d. Stärke mit Acetaldehyd (Classen) 811*. — Darst. v. Jodderivv. d. Acetons (Lederer) 811*. — Darst. v. Guajaköl- u. Kresot-phosphorigsäureester (Ballard) 811*. —

Gewinnung v. Homologen d. Naphtalins aus Erdöl (Tammann) 812. — Verbb. d. Jodoforms mit Eiweißkörpern (Knoll & Co.) 812*. — Darst. v. Codein (Farbenfabriken) 812*. — Darst. v. 1-Phenyl-2-alkyl-3-methyl-5-pyrazolon (Stolz) 812*. — Phyreoidin (Notkin) 812*. — Darst. v. Homatropin (Täuber) 813*. — Darst. v. m-Amidophenol (Vidal) 813*. — Darst. aromatischer Sulfins. (Farbenfabriken) 813*. — Darst. v. Morpholin (Knorr) 813*. — Darst. v. Cyanverbb. (Caro u. Frank) 813*. — Darst. einer p-Dimethylamidobenzaldehydsulfos. (Kalle & Co.) 813*. — Acetylderiv. d. labilen unsymm. Cyklobasen d. Acetonalkaminreihe (Chem. Fabr. auf Aktien) 967*. — Diamdoäthyldiphenylamidin (Aubert) 968*. — Isomere unsymm. Cyklobasen d. Acetonalkaminreihe (Chem. Fabr. auf Aktien) 1048*. — Stabile cyclische Basen der Acetonalkaminreihe (Chem. Fabr. auf Aktien) 1048*. — Darst. von p-Nitrophenetol u. Nitrotoluolsulfos. (Soc. chim. des Usines du Rhône, von Gilliard, P. Monnet u. Cartier) 1223*. — Trennung v. Benzoesäuresulfonid v. p-Benzoesulfamins. (Stäsfurter chem. Fabr. vorm. Forster u. Grüneberg, Aktienges., u. R. Berge) 1223*. — Darst. im Kern fluorierter aromat. Verbb. (Valentiner u. Schwarz) 1224*. — Darst. von Codein (Farbenfabriken) 1224*. — Darst. von α_1 - β_2 -Dinitronaphtalin (γ) (Farbwerke) 1224*. — Darst. v. Saccharin (Farbenfabriken) 1224*. — Darst. einer kristallisierten Base vom F. 216° aus Tolidin und Formaldehyd. (Kinzelberger u. Comp.) 1250*. — Darst. v. Alkalinen d. cyclischen Acetonbasen (Chem. Fabr. auf Aktien) 1251*. — Darst. v. Vanillinphenetidin (Verein. Chininfabr. Zimmer u. Co.) 1251*. — Darst. eines Tribromsalols (Rosenberg) 1251*. — Darst. von Trichlorpurin (Boehringer u. Söhne) 1252*. — Darst. von p-Acetamidophenoxyacetamidchloral (Fuchs) 1252*. — Darst. d. beiden isomeren Vinylidacetonalkamine (Chem. Fabr. auf Aktien) 1253*. — Darst. v. haltharen Jod- u. Bromfetten (Merck) 1253*.

Herst. d. Malzkakao (Abels) 1220*.

Färberei.

Beizmittel.

Unters. d. Beize v. Rouil (Geschwind) 535. — Zers. d. Gerbstoff- (Tannin-) Beizen (Sialey) 808. — Beizen von Wolle mit Borylschwefels. od. ihren Salzen (Eberle) 1287*.

Bleichen.

Breithleichverfahren (Pieper) 870*. — Bleicherde von R. H. Paulcke (Marpmann) 1247. — Färbevorrichtung (Thies) 1256*.

Färben.

Darst. v. Glanz auf Bügelwäsche (Gussone) 231*. — Erzeugung eines schwarzen Disazofarbstoffs auf Baumwolle aus α_1 - α_4 -Naphtylendiamin (Bad. Anilin- u. Soda-fabrik) 231*. — Färben in einem stark sauren Bade aus Naphtylaminderivaten (Frank) 231*. — Färben von Halbwolle (Farbwerke) 231*. — Wollfärbungen dekaturecht zu machen (Cassella & Co.) 231*. — Ätzen von Azofarben mittels Zinnchlorid und Rhodanverbb. (Wolff) 359*. — Schablone zum Bemustern von Stoffbahnen (Sharp u. Morean) 359*. — Absatze weises Färben v. Garnen (Leven) 589*. — Behandlung von Fasergebilden unter Ausschluss von Luft (Gefälscher Erben) 589*. — Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe aus Dialkyldiparadimidazobenzolen auf d. Faser (Kinzelberger & Co.) 589*. — Darst. eines schwarzen Azofarbstoffs auf d. Faser aus β -Naphtol und Diamidodiphenylamin (Kinzelberger & Co.) 590*. — Darst. d. technisch wichtigen organ. Stoffe d. Tangarten (Kref-ting) 590. — Brillantschwarz in d. Wollfilzbuttfärberei (Otto) 809. — Übersicht d. neuen Farbstoffe (Reverdin) 867. — Befestigung substantiver Azofarbstoffe im Zeugdruck (Gernhardt) 871*. — Flottenleitung für Färbvorrichtungen (Illgen) 871*. — Stückfärbemaschine (Maue) 871*. — Weiß- u. Buntätzen v. Nitranilinrot (Farbwerke) 871*. — Chrom-lacke und das Färben derselben (Kast) 965. — Ersatz d. β -Naphtols bei d. Herst. d. Azofarbstoffe auf der Faser (Brandt) 1048. — Paranitranilinrot dampfätze auf Indigo (Brandenberger) 1044. — Paranitranilinrot u. weißs. Bloch u. Zeidler) 1044. — Bänchapparat für Gewebe (Gebauer) 1256*. — Herst. eines auf beiden Seiten bedruckten Gewebes (Dratz) 1256*. — Farbstofflg. zur Bereitung v. Zeugdruckfarben aus Teerfarbstoffen und Milchsäure (Boehringer Sohn) 1256*. — Herst. alkali-, walk- u. lichtechter Farbstoffe auf d. Wollfaser (Farbwerke) 1287*. — Nachahmung im Garn gefärbter bunter Gewebe mittels auf der Faser entw. Azofarben (Dosne) 1287*. — Herst. eines rosfarbenen Azofarbstoffs auf d. Faser aus β -Naphtol u. α -Nitro- β -naphtylamin (Farbwerke) 1287*. — Darst. blauschwar-

zer Azofarbstoffe auf der Faser. (Kinzberger) 1287*.

Teerfarben.

— Darst. von Polyazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfos. (Cassella u. Co.) 280*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus γ -Amidonaphtolsulfos. (Cassella u. Co.) 280*. — Darst. echter Monoazofarbstoffe (Cassella u. Co.) 231*. — Teerfarbstoffe (Teyxeira) 288. 586. 965. — Darst. v. Farbstoffen d. Malachitgrünreihe mittels α -Chlorbenzaldehyd (Geigy u. Co.) 296*. — Darst. blaugrüner Beizenfarbstoffe der Anthracenreihe (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 296*. — Darst. beizenfärbender stickstoffhaltiger Farbstoffe d. Naphtalinreihe (Farbenfabriken) 357*. — Darst. von Rhodamindialkylamiden (Farbwerke) 357*. — Darst. safraninartiger Farbstoffe (Farbwerke) 357*. — Darst. alkalischer blaugrüner Farbstoffe d. Malachitgrünreihe (Geigy u. Co.) 358*. — Darst. eines beizenfärbenden Farbstoffs durch Reduktion d. Dinitroanthrachrysondisulfosäure (Farbwerke) 358*. — Darst. eines blauen Thiazinfarbstoffs (Farbwerke) 358*. — Darst. eines blauen Beizenfarbstoffs aus Dinitroanthrachrysondisulfosäure (Farbwerke) 358*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen mittels m -Phenyl-, bezw. Toluylendiamins. (Farbwerk Friedrichsfeld, P. Remy) 358*. — Darst. v. sekundären Disazofarbstoffen aus Carbonyl- m -Diamidosalicyls. (Weiss) 358*. — Darst. v. Anisolinsulfos. (Farbwerke) 543*. — Darst. blauer Farbstoffe aus Cörlignon (Aktienges. f. Anilinfabr.) 543*. — Darst. eines blauen Farbstoffs der Triphenylmethanreihe (Meyer) 543*. — Darst. plättchenförmigen Bronzepulvers (Elektrotritztag. Gelnhausen) 543*. — Darst. v. Rhodamindialkylamiden (Farbwerke) 543*. — Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 543*. 815. — Darst. v. Verb. aus Schwefelfarbstoffen u. Alkalisulfiten (Soc. anonyme des matières col. et produits etc.) 543*. — Darst. wetterfester Malfarben (Schirm u. Lesing) 543*. — Darst. safraninartiger Farbstoffe (Farbwerke) 544*. — Darst. eines blauen Azofarbstoffs aus α_1 - α_2 -Amidonaphtol u. α_1 - α_2 -Amidonaphtol- β_1 - β_2 -Disulfos. (Cassella & Co.) 588*. — Darst. v. gemischten substantiven Disazofarbstoffen aus α_1 - α_2 -Amidonaphtol- α -sulfos. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 588*. 589*. — Darst. primärer Disazofarbstoffe aus Sali-cyls. (Cassella & Co.) 588*. — Darst. v. unsymmetrischen Diamidophenylakridinen (Badische) 588*. — Fraktionierte

Sterilisierung v. Nahrungsmitteln (Soc. anonyme des matières col. et prod. etc.) 590*. — Die basischen Farbstoffe in Verb. mit Diaminfarben (Wöschler) 645. — Darst. blauer bis blaugrauer beizenfärbender Anthracenfarbstoffe (Badische) 814. — Darst. v. Chinizarinhydrür (Farbenfabriken) 814*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfos. (Cassella & Co.) 814. — Darst. eines roten basischen Aminfarbstoffes (Aktienges. f. Anilinfabr.) 814*. — Darst. v. wasserlöslichen Safraninazonaphtolen (Farbenfabriken) 814*. — Darst. basische Azofarbstoffe (Farbenfabriken) 815*. — Darst. v. basischen Disazofarbstoffen aus Amidonammoniumbasen (Farbwerke) 815*. — Darst. v. grünen stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 815*. — Darst. schwarzer substantiver Anthracenfarbstoffe (Badische) 815*. — Darst. v. Azofarbstoffen mittels β_1 -Äthylamido- α_1 -naphtol- β_1 -sulfosäure (Farbwerk Mühlheim) 816*. — Darst. v. Chinizarin-grünsulfos. (Farbenfabriken) 869*. — Darst. blauer Thiazinfarbstoffe (Farbwerke) 870*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus der Natriumbisulfidverb. d. Nitroso- β -naphtols (Dahl & Co.) 870*. — Darst. gelber u. gelbbrauner Farbstoffe aus Benzoin (Badische) 870*. — Darst. v. Safraninazofarbstoffen (Cassella & Co.) 870*. — Darst. substantiver Trisazofarbstoffe (Cassella & Co.) 870*. — Fortschritte in d. Färbereiindustrie im J. 1891/97 (Ehrmann und Suais) 1215. — Darst. v. Amidazofarbstoff aus Amidonaphtolsulfos. G. (Farbwerke) 1253*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen mit Hilfe von α_1 - β_2 -Amidonaphtol- β_1 - β_2 -disulfos. (Cassella & Co.) 1253*. — Darst. gelbroter basischer Farbstoffe d. Phtaleinreihe (Basler Chem. Fab.) 1254*. — Darst. v. Oxydationsprod. d. Dinitrosostilbendisulfos. d. Pat. 79241 (Farbwerk Mühlheim) 1254. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus γ -Amidonaphtolsulfosäure (Cassella & Co.) 1254*. — Darst. neuer sekundärer Disazofarbstoffe aus α -Naph-tylamin- α -monosulfosäure (Farbenfabriken) 1254*. — Darst. violetter bis blauer wasserlöslicher Farbstoffe d. Anthracenreihe (Badische) 1254*. — Darst. von blauen beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon (Farbenfabriken) 1255*. — Darst. blauer Farbst. d. Diphenyl- o -tolylmethanreihe (Farbwerke) 1255*. — Darst. v. Diamidoanthrarufindisulfos. (Farbenfabriken) 1255*. — Darst. v. Amidoazofarbstoffen aus β -Amidonaphtoldisulfosäure (Farbwerke) 1256*. — Darst. v. Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfos. G. des Patentes 53076 (Farbwerke) 1256*.

Pflanzen- und Tierfarben.

Synthetischer u. Pflanzenindigo (Lang) 288.
— Gewinnung v. zinkhaltigen Farbstoffen
u. Blancfix (Stahl) 356. — Darst. von
Moiréglanz auf Geweben (Doane) 870*.

Mineralfarben.

Darst. echter Gerbstoffantimonlacke ba-
sischer Polyazofarbstoffe (Farbwerke)
871*. — Herst. v. Mineralfarben, welche
Zinkoxyd u. ein anders Metalloxyd en-
thalten (Hampe) 1288*.

Anstrichfarben und Lacke.

Sikkative u. Firnisse (Weger) 286. 287.
868. — Darst. v. Lackfirnis (Albrecht)
589*. — Darst. v. unlöslichen Gelatine-
platten (Chem. Fab. auf Aktien) 589*.
— Haltbarmachen v. Olfarbenanstrich
(Buecher) 589*. — Schutz d. Oberfläche
v. Metallgegenständen (Politzer) 589*. —
Behandlung v. frischem Cementestrich
(Cramer) 813. — Trocknende Öle, Fir-
nisse u. Degrasfette (Gawalowski) 868.
— Verh. v. Panzerschuppenfarben gegen
Öle (Boettinger) 1217. — Oxydations-
fähigkeit v. Leinölfirnis (gekochtem
Leinöl) (Kissling) 1247. — Ermittlung
d. v. trocknenden Ölen u. Firnissen ab-
sorbierten Sauerstoffmenge (Lippert) 1248.
— Erzeugung v. Holzmaserung od. Mar-
morierung auf Ölanstrich (Asen) 1287*.
— Darst. eines Bindemittels für Auf-
streichfarben auf Papier (Voigt) 1288*.
— Herst. eines Firnis für Bronzedruck
(Hinzelmann) 1288*. — Klebmasse für
Pappdächer (Joecks) 1288*. — Herst. eines
Klebstoffs aus ausgelaugten Rüben-
schnitteln (Eichelbaum) 1288*.

Photographie.

Neue photographische Entwickler 288. —
Einw. v. Formaldehyd auf Bromsilber-
gelatine (Heilbronner) 289. — Blitzlicht-
app. (Bruns) 360*. — Goldtonbad (Lüt-
ke) 360*. — Darst. eines matten Grundes
für Diaphanien (Brings) 592*. — Gelati-
nieren v. Nitrokörpern (Bielefeldt) 592*.
— Ofen zum Verbrennen photographischen
Papiers (Van Riper) 592*. — Darst.
photographischer Papiere und Platten
(Jolles u. Lilienfeld) 760*. 872*. — Ent-
wicklung d. photographischen Bildes
(Colson) 809. — Entwickler (Valenta)
1044. — Wrkg. gewisser Metalle auf d.
photographische Platte (Russell) 1083. —
Herst. v. Halogensilbergelatinepapieren
mit matter Oberfläche (Neue Photogr.
Ges., Berlin-Steglitz) 1288*. — Darst.
photogr. Kopien auf endlosem Papier
(Friese-Greene) 1288.

Harze und ätherische Öle.

Wiedergewinnung v. Gummi aus Kratzen-
bändern (Langbein & Co.) 539*. — Darst.
einer Dachbedeckung (Pastini-Cyrus)
695*. — Darst. plastischer Gegenstände
(Lebach & Co. u. Nienstädt) 695*. —
Dichtung v. Schlüchen (Servatius) 695*.
— Harzseife (Arlodter) 695*. — Weich-
u. Hartgummifabrikate (Ver. Gummi-
fabriken, Hamburg-Wien) 695*. — Gutta-
percha (Montpellier) 809. — Vulkanisa-
tion wasserdichter Stoffe (Weber) 1217.

Faserstoffe.

Degumieren u. Waschen mit Phenolen etc.
(Neue Augsburger Kattunfabrik) 937*.
— Knet- u. Mischmaschinen für Linoleum-
deckmasse etc. (Godfrey) 967*. — Ver-
fahren, d. Geweben d. Aussehen von
durchwirktem Stoff zu verleihen (Scheurer,
Lauth & Co.) 967*.
Bleichen mit Natronsalz (Scheurer) 1044.
— Bleichen d. Baumwollgewebe (Scheurer
u. Brylinski) 1045. — Mercerisieren der
Baumwolle (Buntrock) 1045. 1249.
Brechen u. Schwingen faserhaltiger Pflanz-
stengel (Legrand) 694*. — Darst. v.
Seilen (Brüning) 694*. — Egriermas-
chine (The Grofs Manufact. Comp.
Washington) 967*.
Einw. d. Natronlauge auf Wolle (Buntrock)
810. — Chlorieren v. Wolle (Farbwerke)
871*.
Beschweren d. Seide mit Zinnchloridlagg.
(Fraenkel u. Fasal) 810.
Abscheidung u. Bearbeitung v. Pflanzen-
fasern (Shorner u. Stanbridge) 359*. —
Celluloid (Asselot) 810.
Darst. v. luft- u. fettgedichtem Papier (The
Publishing, Advertising etc.) 160*. —
Darst. v. Papier, welches mit Metallstift
beschrieben wird (Capazza) 160*. —
Kalandern für stark gefeuchtete Papiere
(Pohl) 359*. — Metalltuch für Papier-
maschinen (Heerbrandt) 359*. — Reinigen
u. Fördern v. Papierzeug (Cadwgan u.
Kelly Comp.) 487*. — Holländer mit
dreiteiligem Trog (Schumacher) 967*. —
Holländerventil (Dieterich) 967*. — Sor-
tierreicht für d. in Flüssigkeiten sus-
pend. Holzschliff (Füllner) 967* — Her-
stellung von Löschiapapier, etc. (Wolf)
1222*.

Brennmaterialien.

Imprägnieren v. Holz u. Torf (Hasselmann
u. Sonnemann) 1222*.
Leichtes Campheröl als Petroleumzusatz
(Gans) 289. — Polieren d. Aluminium
807. — Verwertung d. Abfälle d. Petro-
leumfabriken (Zaloziecki) 868. — Paraf-

finöl (Soltsien) 869. — Festmachen von Petroleum (Luedecke) 968*.
 Liegender Koksofen (Neinhaus) 486*; (Collin) 486*; (Aktienges. f. Kohlendestillation) 487*. — Schwefelgehalt d. Koks (Limmersbach) 536.
 Reinigungsmasse für Acetylen gas (Oderheimer) 356. — Darst. v. Ölgas (Herring) 487*. — Darst. v. Acetylen (Pictet) 695*. — Erzeugung v. Wasserstoff (Schimming) 695*. — Acetylenentwickler (Kühn) 695*; (Friesche Allgemeine Acetylen etc.) 696*; (Bon) 696*; (Sez & Cie.) 968*; (Macé) 968*; (Rossmark u. Daut) 1220*; (Colberg) 1221*. — Darst. eines Gemisches v. Acetylen u. Kohlen. (Bouvier) 696*. — Acetylenentwicklungssapp. (Compagnie du Gaz Nouveau) 696*. — Entwicklung von Acetylen (Ges. für Acetylen-Gaslicht, Basel) 696*. — Acetylenherzeuger (Exley) 968*. — Reinigen der Acetylen (Wolff) 1045. — Zers. v. Gasöl, Phenol und Kreosot (Müller) 1084., 1085. 1218. 1249. — Schichtungsverfahren f. Calciumcarbazid in Acetylenentwicklern (Borchardt) 1120*. — Einfüllungs Vorrichtung für Acetylenentwickler (Fikentscher) 1221*. — Kohlenstampfmaschine (Brinck u. Hübner) 1221*.
 Selbstzänder für Glühlichtbrenner (Sulzbach) 487*. — Wasserzuflußregelung f. Acetylenentwickler (Fourchette) 487*. — Mit Zuckerstoffen überzogenes Carbid (Létang) 487*. — Carbidgeföhrung bei Acetylenentwicklern (Deuther) 487*. — Absperrvorrichtung für die Wasserzuföhrung bei Acetylenentwicklern (Horwitz u. Saalfeld) 487*. — Neuere Entwicklung der Flammenbeleuchtung (Bunte) 537. — Übelstände d. Acetylens (Vérteas) 1046. — Wrkg. d. Paraffingehaltes der Leuchterdöle auf deren Leuchtvermögen (Kissling) 1219. — Bunsenbrenner für Gasglühlicht (Mason) 1221. — Brennen v. Gasglühlichtkörpern (Sterling Comp., limited) 1221*. — Zündvorricht. f. flüss. Brennstoff (Boehm) 1221*. — Sicherheitsvorr. an Acetylenentwicklern (Münsterberg) 1221*.

Zünd- und Sprengstoffe.

Darst. von Sprengstoffen aus Ammoniaksalpeter und Seifen (Kelbetz) 360*. — Sprengstoff aus Ammoniumperchlorat u. brennbaren Stoffen (Carlson) 360*. — Explosive Zers. von mit Sauerstoff spendern vermischten Nitroverbb. (Göttig) 538. — Explosivkörper (Schüpphaus) 760*. — Darst. eines Sprengstoffes (v. Stubenrauch) 760*. — Zeitzünder für Minen (Schuchhardt und Baudisch) 760*. — Schwefelfreie Zündmasse f. Sicherheitszündhölzer (Priester) 1048*. — Herst. eines Sprengstoffes z. Ersatz v. Sprengpulver (Westfäl.-Anhalt. Sprengstoff-Akt.-Ges.) 1048*. — Rauchloses Pulver (Halsey u. Savage) 1222*. — Herst. von Nitrocellulose (Liedbeck) 1222*. — Herst. v. Pressmündstücken etc. mit seinen Löchern (Sterbus) 1222*. — Elektr. Zündmaschine mit Energieaufspeicher (Siemens & Halske) 1222*.

Leder und Gerberei.

Gerben von Häuten u. Fellen (Boehringher Sohn) 160*. — Gerbverfahren (Streich) 487*. — Schnellgerbverfahren (Kornacker, Diesel und Weise) 694*. — Gewinnung klarer Gerbbrühen (Combret) 811. — Darst. imitierter Ledersachen (Fuchs, J. u. A.) 871*.

Verschiedenes.

Verf., natürliche getrock. Pflanzen transparent zu machen (Hackenburg u. Co.) 1181*. — Celluloidartige Produkte aus Nitrocellulose (Reid u. Carle) 1220*. — Trocknen dünnflüssiger Massen (Huillard) 159*. — Wasserdichtmachen v. Geweben (Baswitz) 231*. — Flaschenverschluß (Sörensen) 359*. — Schulwandtafel (Glas-machers) 359*. — Dichtungsstoff (The Publishing Advertising u. Trading) 695*. — Gefrierzelle f. Platteneisherst. (Blum) 965*.

Bibliographie.

Seite 158. 290. 357. 422. 586. 692. 756. 912. 1047. 1180.

Patente.

**Seite 159. 227. 291. 357. 423. 482. 539. 588. 646. 694. 758. 811.
869. 965. 1048. 1086. 1180. 1220. 1250. 1287.**

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band I.

Nr. 1.

5. Januar.

Apparate.

Max Vogtherr, Neue Laboratoriumsapparate. I. *Stereopyknometer* ist ein Pyknometer zur Bestimmung des D. von dickfl. und festen Körpern. Derselbe besteht aus einem Aufnahmegefäß mit weiter Öffnung, welche durch einen abnehmbaren, überfallend eingeschliffenen engeren Hals geschlossen wird. Der App. faßt 50 ccm derart, daß diese Raummeng bis zu einer Marke im Halse des Pyknometers reicht. Hierdurch ermöglicht man das leichte Einfüllen dicker Fl. bei genauem Einstellen des Niveaus. Für sehr genaue Fälle kann der App. auch mit einer REISHAUER'schen Millimeterskala u. eingeschliffenem Thermometer versehen werden. Dem gelieferten App. wird das Taragewicht beigelegt.

2. *Abfülltrichter.* Derselbe besteht aus einem kugeligen Gefäß, in dessen Gipfele in Trichter luftdicht eingeschliffen ist, während am Grunde ein Röhrenfortsatz durch Glashahn abgeschlossen ist. Seitlich an der Kugel befindet sich ein Ansatzrohr für die entweichende Luft, bez. zur Verb. des App. mit einer Wasserstrahlpumpen. Der Trichter ist durch einen Glasdeckel abschließbar. Der Abfülltrichter ermöglicht die Filtration unter Luftabschlufs, was für die Polarisation von mit Bleiessig gefüllten zuckerhaltigen Fl. wichtig ist. Er gestattet ferner bei Anwendung der Luftpumpe eine raschere Filtration. — Beide App.

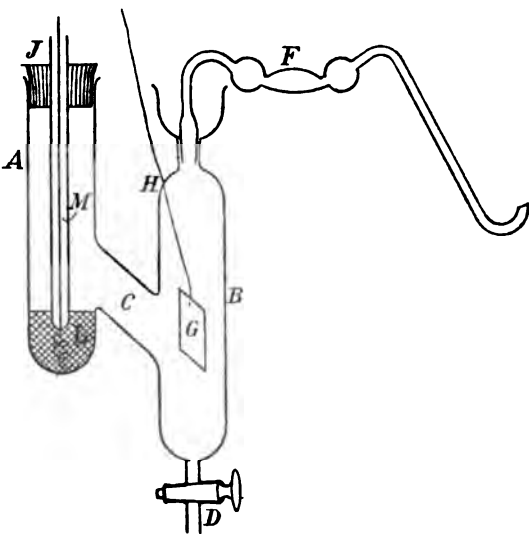


Fig. 1.

werden durch die Firma A. FIEBIG und Dr. MAX VOGTHERR, Berlin NW. 6, angefertigt. (Pharm. Ztg. 42. 768—69. 10/11. 1897.) v. SODEN.

E. W. Magruder, Eine neue Form des Wasserstoffentwicklers (Fig. 1). Als Anode dient Zinkamalgame L im Rohr A, welchem durch den von Glas umgebenden Draht M Strom zugeführt wird. Die Kathode G ist bei H in das Rohr B eingeschmolzen. Das Entwicklungsrohr F ist eingeschliffen. Als Elektrolyt dient verd. Schwefelsäure. Sauerstoff oder fremde Gase, die am Zinkamalgame entweichen, können sich dem Wasserstoff nicht beimengen, weil sie im Rohr C nach abwärts

indem man ein Gläschen darunter hält, da sonst Fl. aus *a* nach *d* gedrängt werden kann. (Z. anal. Ch. 36. 671—74. Zürich. Lab. v. Prof. E. SCHULZE.) POSNER.

F. Friedrichs, *Thermoregulator*. Die Reguliervorrichtung des App. (Fig. 4) wird durch die knieförmige Bohrung eines Hahnes gebildet, welche von der aufsteigenden Sperrfl. verschlossen wird. Der Gasstrom tritt durch die engere Öffnung ein und durch die weitere aus. Für das Nichtverlöschten der Gasflamme sorgt ein verstellbares Rillensystem, das aus der Abbildung nicht ersichtlich ist. (Z. anal. Ch. 36. 674.) POSNER.

J. J. L. van Rijn, *Ein neuer Schüttelapparat*. Um eine Längsaxe herum werden eine Anzahl Flaschen eingespannt. Eine mit der Längsaxe verbundene Gleitschiene wird durch einen verstellbaren Exzenter in pendelnde Bewegung gebracht u. so das System von Flaschen kräftig durchgeschüttelt. (Z. anal. Ch. 36. 675—76.) POSNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Richard Lorenz, *Zur Kochsalzzerlegung*. Wie bereits von LE BLANC angegeben, und wie die erneuten Vers. des Vf.'s bestätigen, beträgt die Zersetzungsspannung für Kochsalzlegg. 1,95 Volt. Elektrolysiert man dagegen in der Praxis Kochsalzlegg., so erhält man stets 2,1—2,3 Volt. Den Grund dieser Differenz zwischen Theorie und Praxis findet Vf. in Folgendem: Bei Anwendung starker Ströme treten an der Kathode größere Mengen Natronlauge auf, so daß die Kette Pt | H₂ | NaOH | NaCl | Cl₂ | Pt vorhanden ist. Für diese giebt die Berechnung thatsächlich eine elektromotorische Kraft von 2,23 Volt, wenn die Natronlauge bezüglich der OH-Ionen normal ist. Bei den schwachen Strömen, mit denen die Zersetzungsspannung im Laboratorium bestimmt wird, ist die Menge der Natronlauge sehr klein. Vf. erweist die Richtigkeit seiner Ansicht durch verschiedene Versuche. (Z. f. Elektrochemie 4. 247—49. 20/11. 1897. Zürich. Elektrochem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums.) POSNER.

Harry C. Jones und Steffen H. King, *Die Dissociation von Elektrolyten, gemessen nach der Siedepunktmethode*. Wegen der von NERNST und THOMSON nachgewiesenen Beziehung zwischen der dissociierenden Wirkung und der Dielektrizitätskonstante von Lösungsmitteln ist es wichtig, die Dissociation von Elektrolyten in anderen als wss. Legg. zu bestimmen. Die von BECKMANN (Z. physik. Ch. 21. 238; C. 97. I. 5) angegebene verbesserte Form des Siedepunktapparates gestattet so genaue Bestimmungen des Siedepunktes, daß daraus die Dissociation der gel. Salze bestimmt werden kann. Bei Legg. von Jodkalium und Natriumacetat in A. ergaben sich folgende, aus der Molekularsteigerung 11,5° und den Siedepunktserhöhungen bestimmten Dissociationswerte:

Jodkalium:		Natriumacetat:	
Jodid auf 100 g Lösungsmittel. Gramm	Dissociation. Prozente	Acetat auf 100 g Lösungsmittel. Gramm	Dissociation. Prozente
3,076	27,2	1,2969	1,8
2,302	25,4	2,1129	1,0
1,9804	25,4	1,0361	1,3
2,371	26,7	1,6785	1,2
1,800	26,7		

Beim Jodkalium ist die Dissociation etwa $\frac{1}{2}$, so groß, als in wss. Lsg., was mit dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten übereinstimmt. Das Natriumacetat enthielt etwas Kalium. Die Bestimmungen sollen mit größter Sorgfalt fortgesetzt werden. Die Zahlen sind nur als vorläufige mitgeteilt. (Amer. Chem. J. 19. 753 bis 756. Johns Hopkins Univ. November 1897.)

BODLÄNDER.

A. de Gramont, *Dissociationsspektren der geschmolzenen Salze. Metalloide: Chlor, Brom, Jod.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 897—901. 5/11. 1897. — C. 97. I. 489.)

HESSE.

Ph. A. Guye u. E. Aston, *Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen von Flüssigkeiten.* Vergleicht man die früher (C. r. de l'Acad. des sciences 124. 194; C. 97. I. 489) von den Vffn. erhaltene Resultate mit den Beobachtungen von GERNERZ (Ann. Sc. Éc. Norm. sup. 1. 137) und denen von GUYE und DO AMARAL (C. r. de l'Acad. des sciences 120. 345; C. 95. II. 75), so ergeben sich folgende Schlussfolgerungen: 1. Im allgemeinen und innerhalb der gegenwärtigen Versuchsgrenzen nimmt das spezifische Drehungsvermögen einer aktiven Fl. progressiv bei Temperaturerhöhung ab, ohne daß dasselbe beim Übergang der flüssigen Verb. in Dampfform sich plötzlich ändert. 2. Das Drehungsvermögen eines aktiven, flüssigen Körpers scheint sich nicht einer Grenze zu nähern, wenn man die Fl. allmählich auf immer höhere Temperaturen bringt. Eine Ausnahme macht der *primäre Amylalkohol*, dessen Drehungsvermögen bei Temperaturerhöhung kleiner wird und erst in der Nähe des Kp. wieder wachsende Werte annimmt. Diese Anomalie ist nur scheinbar. Denn in Dampfform besteht der Amylalkohol nur aus einfachen Molekülen $C_5H_{10}O$, während nach den Unterss. von RAMSAY und SHIELD's der flüssige Amylalkohol ein Gemenge der einfachen Mol. $C_5H_{10}O$ mit den komplexen Mol. $(C_5H_{10}O)_n$ ist, und der Gehalt an den letzteren bei Erhöhung der Temperatur abnimmt. Man braucht also nur anzunehmen, daß die einfachen Mol. $C_5H_{10}O$ ein größeres Drehungsvermögen (absolute Werte) haben als die komplexen Mol.

Wenn diese Erklärung richtig ist, so muß jede Ursache, welche eine Dissociation der komplexen Mol. in einfache bewirkt, gleichzeitig eine Erhöhung des Drehungsvermögens hervorrufen, während die entgegengesetzte Ursache den umgekehrten Effekt bewirken muß. Löst man nun Amylalkohol in W., so wird er depolymerisiert. Die mit wässriger Lsg. gewonnenen Werte des Drehungsvermögens müssen also dem Drehungsvermögen des Amylalkohols in Dampfform ($[\alpha]_D = -5,4^\circ$) sich nähern. Die Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

Menge Amylalkohol

in 50 ccm wss. Lsg.	$[\alpha]_D$ für $L = 6$ dm	$[\alpha]_D$ bei 18° .
0,2910 g	— 0,18	— $5,1^\circ$
0,2935 g	— 0,178	— $5,1^\circ$

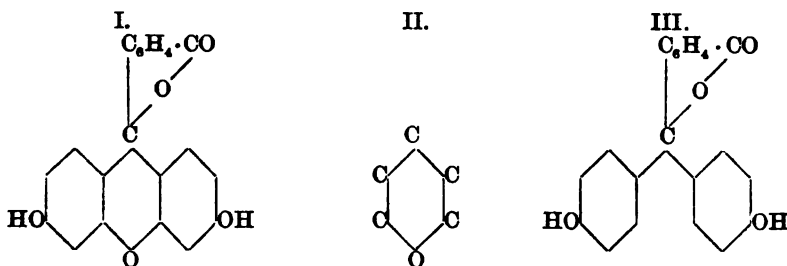
In Benzollsg. wird der Amylalkohol, wie aus den kryoskopischen Bestimmungen hervorgeht, polymerisiert. Das Drehungsvermögen des Amylalkohols in Benzollsg. muß sich also dem Drehungsvermögen des flüssigen Amylalkohols ($-4,5^\circ$) nähern. Dieses wurde in der That gefunden. Erhaltene Werte für $[\alpha]_D$: $-4,09^\circ$ bis $-4,4^\circ$. Wie man es vorhersehen konnte, entsprechen die niedrigsten Werte von α_D den konzentriertesten, d. h. den an komplexen Mol. reichsten Lsgg. (C. r. de l'Acad. des sciences 125. 819—21. [22/11*. 1897.] Genf. Univ.-Labor.)

HESSE.

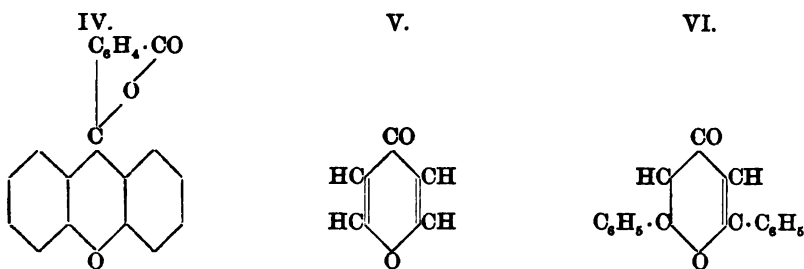
Berthelot, *Über das Drehungsvermögen polymerisierter Körper, verglichen mit ihren Monomeren.* Durch die Untersuchungen von GUYE und ASTON (vergleiche vorstehendes Referat) veranlaßt, hat der Verfasser das Drehungsvermögen polymerer Fl. mit demjenigen der entsprechenden Monomeren verglichen. Das *Isoterebthen* (Ann. Chim. Phys. [3] 39. 16; C. 53. 529) hat ein Drehungsvermögen von $-10,0^\circ$,

das des *Metatherebenthens*, ist $-3,3^\circ$. Eine analoge Beziehung besteht zwischen *Styrol*, $[\alpha]_D = -3,4^\circ$, und *Metastyrol*, $[\alpha]_D = -2,2^\circ$. Diese Thatsachen können mit den Angaben von GUYE verglichen werden. Sie sind um so bezeichnender, als sie ohne eine theoretische Annahme beobachtet worden sind. (C. r. de l'Acad. des sciences 125. 822. [22/11. 1897.])
Hesse.

Richard Meyer, *Über einige Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution*. Die in der früheren kurzen Mitteilung (Festschrift d. Techn. Hochsch. Braunschweig 1897. 155; C. 97. II. 930) entwickelten Zusammenhänge zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution stützen sich auf die folgenden Einzelbeobachtungen. Das *Fluorescein* hat nach den Unters. von R. MEYER und seinen Schülern die Konstitution I. und enthält demnach den Pyronring, Formel II.



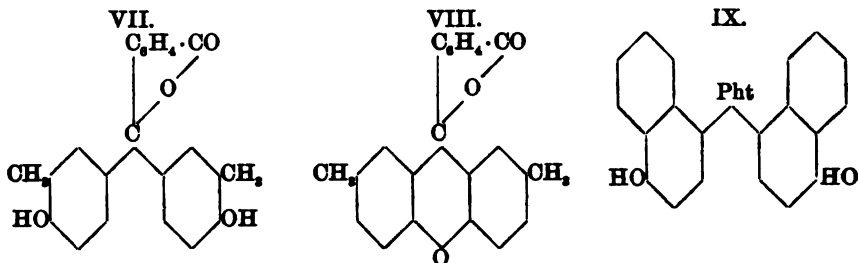
Dieser Ring ist im *Phenolphthalein*, Formel III., nicht enthalten, u. diese Verb. zeigt keine Fluoreszenz. Wohl aber enthält das Nebenprod. der B. von Phenolphthalein, das *Fluoran*, Formel IV., den Pyronring. Diese Verb. ist in Alkalien unl., l. aber in konz. Schwefels. Die Lsg. hat gelbe Farbe und eine der alkal. Fluoresceinlsg. ähnliche, aber schwächere grüne Fluoreszenz, die auch Fluorescein in konz. Schwefels. zeigt. Das Pyron selbst, Formel V., fluoresziert nicht; seine, gewissermaßen latente Fluoreszenz kommt erst durch die Verknüpfung mit zwei Benzolkernen zur Geltung.



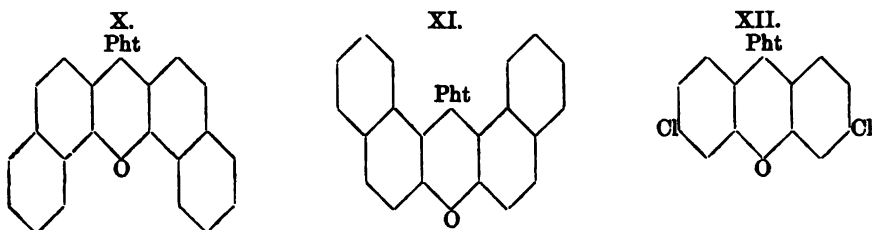
Eine solche Verknüpfung liegt auch im *Diphenylpyron*, Formel VI., vor, das in konz. Schwefelsäure intensiv violette Fluoreszenz zeigt. Auch die die Farbe bedingenden Gruppen, z. B. die Azogruppe $-N=N-$, lassen diese Eigenschaft erst durch zweiseitige Verknüpfung mit Benzolkernen, z. B. im Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$, nicht aber in der Stickstoffwasserstoffs., $HN < \begin{smallmatrix} N \\ | \\ N \end{smallmatrix}$, oder im Diazobenzol, $C_6H_5 \cdot N=N \cdot$ OH, hervortreten.

Von den Homologen des Phenols bildet das o-Kresol ein wahres Phtalein, das o-Kresolphthalein, Formel VII., das p-Kresol dagegen ein Anhydrid, das p-Kresolfluoran, Formel VIII., von denen nur das letztere, welches die Pyrongruppe enthält, starke, grüngelbe Fluoreszenz zeigt. Der Einfluss der Besetzung der p-Stellung auf

die B. von Phtaleinen oder Fluoresceinen tritt auch beim α - und β -Naphthol hervor. Das α -Naphthol bildet ein nicht fluoreszierendes Phtalein, das α -Naphtholphtalein, Formel IX., und ein Fluoran, das α -Naphthofluoran, Formel X. Letzteres l. sich in



Schwefels. mit rotgelber Farbe, die wegen ihrer Intensität die Fluoreszenz nur erkennen läßt, wenn man ein Bündel konvergenter Lichtstrahlen in die Fl. einfallen läßt. β -Naphthol bildet kein Phtalein, sondern ein typisches Fluoran, das β -Naphthofluoran, Formel XI., das sich in konz. Schwefels. mit feurigrotgelber Fluoreszenz l.



(In den Formeln IX., X., XI. und den folgenden soll durch die Abkürzung Pht die

Gruppe $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \\ | \\ \text{O} \end{matrix}$, der Phthalsäurerest, gekennzeichnet werden.)

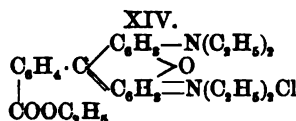
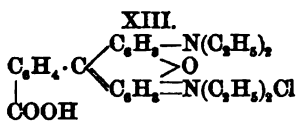
Die Substitution scheint die Fluoreszenz um so mehr zu schwächen, je schwerer die substituierenden Gruppen sind. Allerdings fluoresziert Fluorescein in alkal. Lsg. sehr viel stärker als Fluoran in verd. Schwefels. Aber in konz. Schwefels. fluoresziert das Fluoran weit stärker als Fluorescein in derselben Fl. Das durch Ersatz der Hydroxylgruppen des Fluoresceins mittels Phosphorpentachlorid dargestellte Dichlorfluoran, Formel XII. (Fluoresceinchlorid), fluoresziert in konz. Schwefels. nicht merklich, was damit zusammenhängt, daß Cl schwerer ist OH, und dieses schwerer als H. Die folgenden substituierten Fluoresceine l. sich in konz. Schwefels. ohne bemerkbare Fluoreszenz:

Name	Formel	Farbe der Lösung
Tetranitrofluorescein	$\text{C}_{20}\text{H}_2(\text{NO}_2)_4\text{O}_5$	Hellgelb
Dibromfluorescein	$\text{C}_{20}\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_5$	Hellgelb
Tetrabromfluorescein (Eosin)	$\text{C}_{20}\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}_5$	Dunkelgelb
Dibromdinitrofluorescein	$\text{C}_{20}\text{H}_2\text{Br}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_5$	Rotgelb
Tetrajodfluorescein	$\text{C}_{20}\text{H}_2\text{J}_4\text{O}_5$	Rotgelb
Dichlortetrabromfluorescein	$\text{C}_{20}\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}_5$	Rotgelb
Tetrachlortetrabromfluorescein (Phloxin)	$\text{C}_{20}\text{H}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{O}_5$	
Dichlortetrajodfluorescein	$\text{C}_{20}\text{H}_2\text{Cl}_2\text{J}_2\text{O}_5$	
Tetrachlortetrajodfluorescein (Rose bengale)	$\text{C}_{20}\text{H}_2\text{Cl}_4\text{J}_2\text{O}_5$	Rotgelb

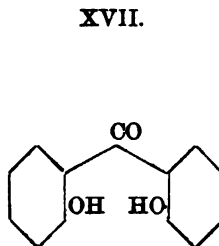
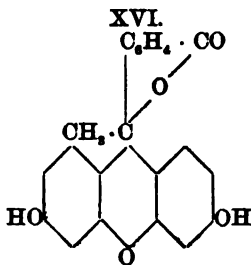
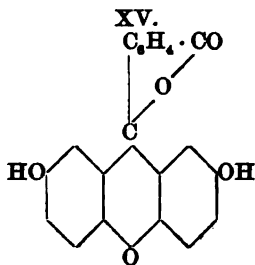
Die Alkalisalze dieser Substanzen zeigen in sehr verd. wss. oder alkoh. Lsg. die folgende Färbung und Fluoreszenz:

Name	Farbe der Lösung	Fluorescein	
		in Wasser	in Alkohol
Fluorescein	Gelb	Sehr stark	Sehr stark
Tetranitrofluorescein	Gelb	Nicht bemerkbar	Wird gefällt
Dibromfluorescein	Hellgelbrot	Schwach	Ziemlich stark
Tetrabromfluorescein (Eosin)	Hellgelbrot	Schwach	Ziemlich stark
Dibromdinitrofluorescein	Rot	Sehr schwach	Schwach
Tetrajodfluorescein	Rot	Kaum bemerkbar	Schwach
Dichlortetrabromfluorescein	Rot	Schwach	Ziemlich stark
Tetrachlortetrabromfluorescein (Phloxin)			
Dichlortetrajodfluorescein	Bläulichrot	Nicht bemerkbar	Sehr schwach
Tetrachlortetrajodfluorescein (Rose bengale)			

Die Substituenten wirken nicht ihrer M. proportional. Besonders stark wird die Fluoreszenz durch die Nitrogruppe beeinträchtigt. Die im Phthalsäurerest enthaltenen Halogenatome des Phloxins und des Rose bengale wirken weniger schwächend auf die Fluoreszenz als Halogene, die sich in den Resorcinresten befinden. Wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppen von Eosinen durch Alkoholradikale ersetzt, so entstehen spritlösliche Eosine, die in alkal. Lsg. oder in konz. Schwefelsäure sämtlich fluoreszieren. Werden die Hydroxyle durch Aminreste ersetzt, so entstehen die *Rhodamine*, Formel XIII., oder deren Ester, die *Anisoline*, Formel XIV., deren Lsgg. sämtlich feurigrotgelbe Fluoreszenz besitzen.

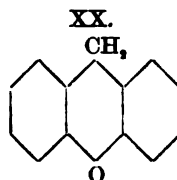
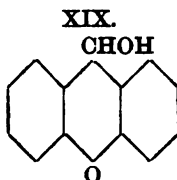
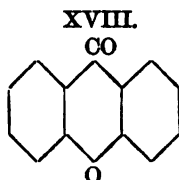


Der grofse Einfluss der Isomerie zeigt sich bei den Isomeren des Fluoresceins, namentlich dem *Hydrochinoxanthalein*, Formel XV., welches sich in Alkali mit violetter Farbe ohne Fluoreszenz löst. Ob auch das Brenzkatechinphthalein, welches in Alkalien blaue, nicht fluoreszierende Lsgg. bildet, einen Pyronring enthält, ist noch nicht sicher entschieden. Orcin giebt drei isomere Phthaleine, von denen nur das γ -*Orcinphthalein*, Formel XVI., in alkal. Lsg., welche gelbbraune Farbe besitzt,

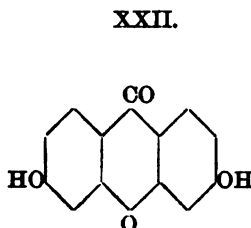
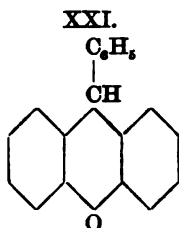


eine geringe grüne Fluoreszenz zeigt. Das Fluoresceinanilid l. sich in Alkalien farblos mit grüner Fluoreszenz; sein Methyläther zeigt in konz. Schwefels., nicht aber in

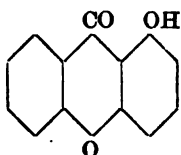
Alkalien, Fluoreszenz. Bei der Verdünnung der Lsg. nimmt die Fluoreszenz meist zu. Während man dies Verhalten auf elektrolytische Dissociation zurückführen könnte, spricht gegen den Einfluß der Dissociation der Umstand, daß in alkoh. Lsg. derselbe Körper stärker fluoresziert, als in wss. Lsg. Auch nimmt bei dem Fluoran, bei welchem die Dissociation ganz ausgeschlossen ist, die Fluoreszenz zu, wenn man die Lsg. in konz. Schwefels. durch Schwefels. verdünnt. Aus den Lsgg. in Schwefels. wird das Fluoran bei Zusatz von W. unverändert ausgeschieden.



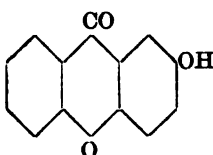
In der Gruppe des Xanthon fluoresziert das *o*-Dioxybenzophenon, Formel XVII., nicht, sein Anhydrid dagegen, das *Xanthon*, Formel XVIII., welches den Pyronring enthält, fluoresziert in der hellgelben Lsg. in konz. Schwefels. mit zart blauer Farbe. Die aus dem Xanthon durch Reduktion entstehenden Verbb. *Xanthyrol*, Formel XIX., und *Xanthen*, Formel XX., sowie das *Phenylxanthen*, Formel XXI., fluoreszieren in Schwefels. mit grüner Farbe. Die meisten Mono- und Dioxyxanthone sind gelb gefärbt und geben gelbe Alkalilsgg. ohne Fluoreszenz. Das 3 : 6-Dioxyxanthon, Formel XXII., ist nahezu farblos. Seine Lsgg. in Alkali sind



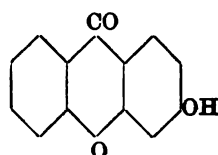
wenig gefärbt und zeigen eine zarte, rotviolette Fluoreszenz. Dagegen ist das Tetraoxybenzophenon, aus welchem es entsteht, u. welches keinen Pyronring enthält, ohne Fluoreszenz. Ein Tetrabromderivat des 3 : 6-Dioxyxanthon, C₁₄H₂O₄Br₄(OH)₂, zeigt in alkal. Lsg. bedeutend schwächere Fluoreszenz als der unbromierte Körper. Wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, zeigen nur das 3-Oxy- u. das 3,6-Dioxyxanthon in alkal. Lsg. Fluoreszenz:



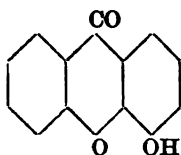
1-Oxyxanthon,
gelbes, wl. Na-Salz
keine Fluoreszenz



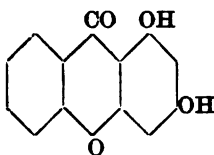
2-Oxyxanthon,
Alkalilsg. gelb, ohne
Fluoreszenz; in konz.
Schwefels. schwache grüne
Fluoreszenz.



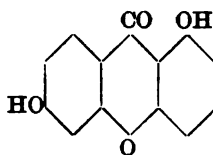
3-Oxyxanthon,
Alkalilsg. farblos, fluores-
ziert schwach blau, auch
in konz. Schwefels.



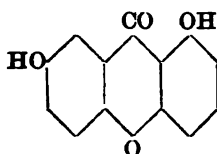
4-Oxyxanthon,
Alkalilsg. schwach gelb,
ohne Fluoreszenz



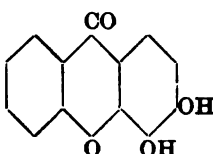
1:3-Dioxyxanthon,
Alkalilsg. gelb,
ohne Fluoreszenz



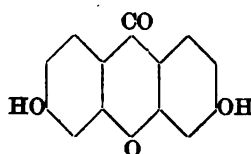
1:6-Dioxyxanthon,
Alkalilsg. gelb,
ohne Fluoreszenz.



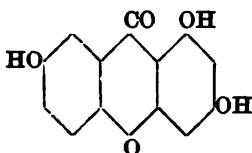
1,7-Dioxyxanthon,
Euxanthon,
ohne Fluoreszenz



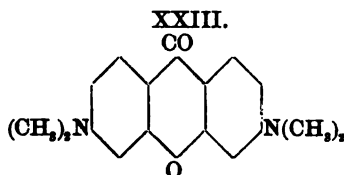
3,4-Dioxyxanthon,
Alkalilsg. rot,
ohne Fluoreszenz



3,6-Dioxyxanthon,
Alkalilsg. schwach gelb,
fluoresziert intensiv violett;
in Schwefels. auch violett,
aber schwächer.

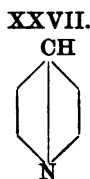
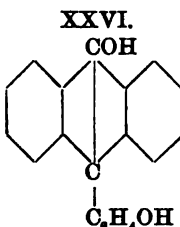


1,3,7-Trioxanthon, Gentisein
Alkalilsg. gelb, ohne Fluoreszenz.



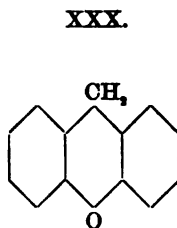
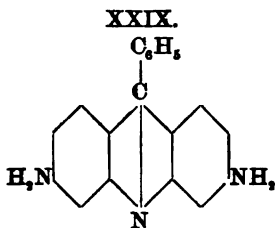
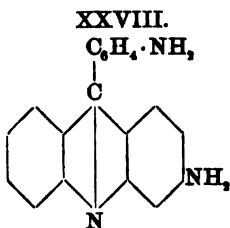
Das von BIEHRINGER dargestellte *Tetramethyl-3,6-diamidoxanthon*, Formel XXIII., zeigt in alkoh. und methylalkoh. Lsg., sowie in Aceton, Chlf. und konz. Schwefels. zartviolette Fluoreszenz. In verd. Mineralss. haben die Lsgg. grüne Fluoreszenz, die auf Zusatz von Natronlauge in Violett umschlägt u. durch überschüssige S. wieder in Grün verwandelt wird.

Auch in anderen Gruppen von Verbb. sind *Fluorophore* enthalten. Dafs in der Gruppe des Anthracens die Fluoreszenz an den im Anthracen enthaltenen Ring XXIV. und nicht an den Ring XXV. des Anthrachinons geknüpft ist, ist schon

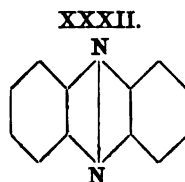
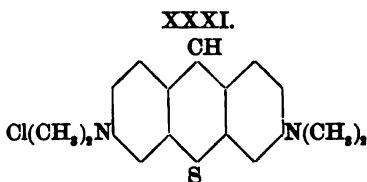


von C. LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 913) hervorgehoben worden. Fluoreszenz zeigen z. B. Anthracen selbst, Anthranol, β -Oxyanthranol und das von BAEYER dargestellte Phenolphthalidin, Formel XXVI., dessen gelbe äth. Lsg. stark grün fluoresziert. In der Gruppe des Akridins ist die Fluoreszenz an die Gruppe XXVII. geknüpft; sie zeigt sich beim Akridin, dem Phenylakridin, der Akridyl-

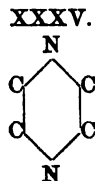
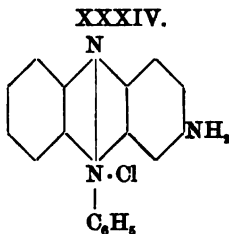
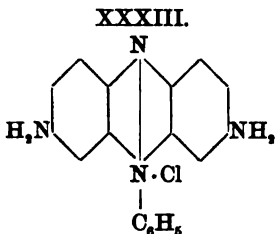
benzoä., dem Akridingelb, Akridinorange, Chrysanilin, Benzoflavin und Akridinorange R. Der Einfluß der Isomerie tritt bei *Chrysanilin*, Formel XXVIII., und *Benzoflavin*, Formel XXIX., deutlich hervor. In letzterem haben beide Amidogruppen die „Fluoresceinstellung“, und die Fluoreszenz ist sehr intensiv. Dagegen ist die Fluoreszenz des Benzoflavins, welches nur eine Amidogruppe in der Fluoresceinstellung enthält, sehr gering.



Als Muttersubstanz einer Reihe von fluoreszierenden Verbb. ist auch das *Xanthen*, Formel XXX., aufzufassen. Hierher gehören das Formofluorescein, die Pyronine u. das Thiopyronin, Formel XXXI. In der Gruppe des Phenazins, Formel XXXII., zeigen die Eurbodine, insbesondere das Toluylenrot oder Neutralrot, sowie die Safranine, Mauveine, Rosinduline u. Induline Fluoreszenz. Während das *Phenosafranin*, Formel XXXIII., stark fluoresziert, zeigt das *Aposafranin*, Formel XXXIV., keine

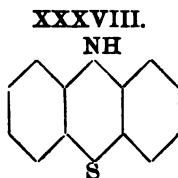
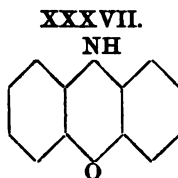
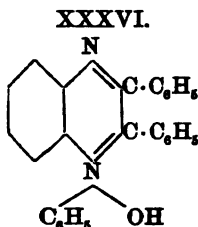


Fluoreszenz. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie die, welche die starken Unterschiede in der Fluoreszenz von 3 : 6-Dioxyxanthon und 3-Monooxyxanthon bedingen. Der die Fluoreszenz bedingende *Axinring*, Formel XXXV., ist auch in den Fluorindinen u. den Chinoxalinfarbstoffen vorhanden. Indessen fehlt die Fluoreszenz dem Chinoxalin und dem nicht hydrierten Diphenylchinoxalin, während die Azoniumbasen, z. B. die Verb., Formel XXXVI., grüne Fluoreszenz zeigen.

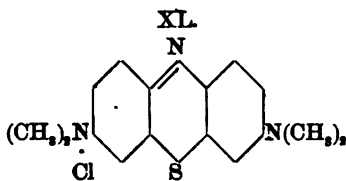
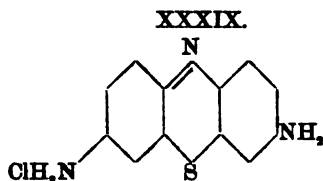


In der Gruppe des Phenazoxims, Formel XXXVII., ist als Fluorophor der aus vier Kohlenstoff-, einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom bestehende Oxazinring enthalten. Von seinen Derivaten zeigen die Oxazin- u. Oxazonfarbstoffe, z. B. das Neublau, das Nilblau, das Resorufin und das Irisblau Fluoreszenz. Tritt in den Azinring an Stelle des Stickstoffs ein Atom Schwefel, so entsteht das dem Phenazoxin

entsprechende *Thiodiphenylamin*, Formel XXXVIII. Von seinen Derivaten zeigt das *Thionin* (LAUTH'sches Violett), Formel XXXIX., starke Fluoreszenz. Das *Methylenblau*, Formel XL., läßt eine wenn auch schwache, doch deutliche Fluoreszenz



bei Beleuchtung der äth.-alkoh. Lsg. durch ein Bündel konvergenter Sonnenstrahlen erkennen. Zu den Thiasinkörpern gehören auch das *Thionin* u. das *Thionol*, welche



stark fluoreszieren. — Über die allgemeinen Ergebnisse der vorstehenden Arbeit ist schon früher berichtet worden. (Z. physik. Ch. 24. 468—508. Braunschweig. Techn. Hochschule.)

BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Berthelot, *Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsäure*. Vf. beschreibt verschiedene Vers., welche er unternommen hat, um festzustellen, ob H und H_2SO_4 aufeinander einwirken. Werden 11 ccm Wasserstoff mit 0,5 g H_2SO_4 6 Stdn. lang auf 250° erhitzt, so verschwindet der gesamte H unter B. von H_2O und SO_2 . Leitet man 1 Stunde lang H durch H_2SO_4 , so ist keine B. von SO_2 festzustellen. Läßt man aber die beiden Verb. (16 ccm H und 3,7 g H_2SO_4) bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit aufeinander einwirken (Rohr), so werden in 2 Monaten 75% des H absorbiert. Auf diese Rk. ist das Licht ohne Einfluß. Die Vers. dürfen nicht über Hg angestellt werden, weil dieses von der H_2SO_4 angegriffen wird. — Um zu untersuchen, ob die Einw. des H auf H_2SO_4 gleichzeitig von einer Verb. von H u. O begleitet wird, wurden 1,80 g H_2SO_4 mit 10,6 ccm H u. 5,3 ccm O in Röhren eingeschlossen (gewöhnliches Licht und gewöhnliche Temperatur). Nach 2 Monaten waren 73% H u. 30% O verschwunden. Der O hatte also die SO_2 , welche durch die Einw. von H auf H_2SO_4 entsteht, oxydiert. Im Dunkeln verschwindet ungefähr dieselbe Menge O. — Beim 5 stünd. Erhitzen von 0,60 g H_2SO_4 mit 11,0 ccm H und 5,6 ccm O auf 250° (Rohr) verschwindet der gesamte H, aber nur 5% des O. Die Oxydation der SO_2 erfolgt also langsamer als die Reduktion der H_2SO_4 . Diese Oxydation scheint sich mehr auf die in der H_2SO_4 gelöste SO_2 , als auf die gasförmige SO_2 , zu erstrecken. — Auf SO_2 wirkt H weder bei 100° , noch bei 250° ein. — Wasserhaltige HNO_3 ($HNO_3 + 2 H_2O$) wird durch H nicht angegriffen.

Vf. betrachtet noch die mitgeteilten Rkk. vom thermochemischen Standpunkt aus. Die Rk. $H_2SO_4 + H = SO_2 + 2H_2O$ würde $-192,2 + 207,3 = +15,1$ Cal. entwickeln. Die Einw. des H auf H_2SO_4 kann selbst bei 100° nicht bis zur vollständigen Reduktion der H_2SO_4 sich erstrecken, weil durch die B. der H_2O die

S. verdünnt wird, und H in der Kälte auf verd. H_2SO_4 ohne Einw. ist. Letzteres Resultat wird dadurch erklärt, daß durch die Verdünnung der S. das thermische Zeichen der Rk. verändert wird. Die Bildungswärme der verd. H_2SO_4 überschreitet diejenige des W. und der SO_2 . Hieraus erklärt sich auch die relative Beständigkeit der verd. H_2SO_4 bei reduzierenden Einww. Diese Beständigkeit ist größer als die der konz. S. Es ist dieses eine allgemeine Thatsache für starke SS., welche bestimmte Hydrate bilden können. Ihre Beständigkeit wächst durch die Vereinigung mit W. (vergl. Essai de Méc. chim. 2. 145). (C. r. de l'Acad. des sciences 125. 743 bis 746. [15/11*. 1897].) HESSE.

Ed. Donath, *Reduktion von schwefliger Säure zu Schwefelwasserstoff*. Wie Vf. schon früher gefunden hat, zersetzen sich heiße Zinnchlorürlsg. und schweflige S. gegenseitig unter B. von H_2S und zwar wahrscheinlich nach der Gleichung:



Vf. giebt nun an, wie sich dieser Vorgang als Vorlesungsversuch verwenden läßt, für den man in bestimmter Weise verfahren muß, da sich sonst H_2S und SO_2 gegenseitig weiter zers. Auch analytisch läßt sich die Umsetzung zweckmäßig verwerten. Um kleine Mengen As und Sb neben großen Mengen Sn nachzuweisen, versetzt man die betreffende Lsg. mit etwas frischer, stark salzsaurer Zinnchlorürlsg. und fügt nach dem Erhitzen tropfenweise Na_2SO_3 hinzu. Hierbei fällt zunächst nur Schwefelantimon und Schwefelarsen aus. Auch in der technischen Schwefels. läßt sich das As leicht so nachweisen. (Z. anal. Chem. 36. 663—65. [2/4. 1897.] Brünn.) POSNER.

G. Melcer, *Daten zur kristallographischen Kenntnis der Selenarsulfarsenate*. *Natriumsemiselenarsulfarsenat*, $\text{Na}_3\text{As}_2\text{S}_4\text{Se} + 16\text{H}_2\text{O}$, dargestellt von MESSINGER, monoklin, 0,679 : 1 : 1,052, $\alpha = 83^\circ 18' \frac{1}{2}$. Gelblichbraune, kleine Krystalle, welche Kombinationen zweier prismatischer Formen darstellen. Isomorph mit dem von C. F. RAMMELSBURG untersuchten Natriumsulfarsenat, $\text{Na}_3\text{AsS}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ (Handb. d. kryst.-phys. Chemie 1. 606). — *Natriummonoselenarsulfarsenat*, $\text{Na}_3\text{AsS}_2\text{Se} + 8\text{H}_2\text{O}$ u. *Natriumdiseleensulfarsenat*, $\text{Na}_3\text{AsS}_2\text{Se}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$, stimmen vollkommen miteinander überein. Sehr kleine, gelblichbraune, tafelförmig-prismatische Krystallbruchstücke, an denen terminale Endflächen nicht beobachtet werden konnten. Eine genaue Unters. war nicht möglich, doch scheint Isomorphie mit dem erst beschriebenen u. dem von RAMMELSBURG untersuchten Salz zu herrschen, mit welchem Ergebnis jedoch der W.-Gehalt ($9\text{H}_2\text{O}$) des oben zuletzt genannten Salzes nicht im Einklang steht. — MESSINGER stellte außer mehreren Oxyseleensulfarsenaten u. den oben genannten 3 Salzen noch folgende zwei dar: $\text{Na}_3\text{As}_2\text{S}_4\text{Se}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Na}_3\text{AsSSe}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$, so daß bis auf eine sämtliche einfacher zusammengesetzten Verbb. zwischen $\text{Na}_3\text{AsS}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ und dem von J. SZARVASY dargestellten $\text{Na}_3\text{AsSe}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ bekannt wurden. Bei der Spärlichkeit des Materials war die Unters. der Salze unmöglich. (Z. Krystall. 29. 146—48. Budapest. Josephpolytechnikum.) HAZARD.

Moissan und J. Dewar, *Neue Versuche über die Verflüssigung des Fluors*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 929—34. 20/11. 1897. — C. 97. II. 995.) HESSE.

W. Hentschel, *Zweckmäßige Gewinnung von Chlorstickstoff*. Vf. teilt folgende Darstellungsmethode des Chlorstickstoffs, NCl_3 , mit: In eine 5 l-Stöpselflasche bringt man 3 l einer Chlorkalklsg., die auf den Liter 22,5 g wirksames Cl enthält; dann läßt man durch ein mitten in der Fl. endendes Trichterrohr, unter leisem Bewegen der Fl., soviel 10%ig. HCl einlaufen, bis in einer Probe auf Zusatz überschüssiger 20%ig. NH_4Cl -Lsg. keine Gasentw. mehr eintritt, wozu etwa 300 ccm der S. erforderlich sind, dann giebt man 300 ccm 20%ig. NH_4Cl -Lsg. und nach leisem Bewegen der Flasche 300 ccm Bzl. hinzu, worauf man eine halbe Minute kräftig durch-

schüttelt. Als bald läßt man, während das Gefäß eventuell durch ein schwarzes Tuch vor zu heller Beleuchtung geschützt wird, mittels eines Hebers die wss. Schicht ab und filtriert das Bzl. durch ein Faltenfilter, auf dessen Boden man 20 g zerkleinertes CaCl_2 gebracht hat. Ausbeute: 290 g 10 % ig. NCl_2 -Lsg., die man im Dunkeln aufzubewahren hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2642. 22/11. [5/11.] 1897. Privatlaborat. d. Vf. Seiffersdorff.)

STELZNER.

W. Hentschel, Über die Einwirkung von Chlorstickstoff auf Anilin, Methyl- und Dimethylanilin. Fügt man eine Aufslg. von NCl_2 in Bzl. zu einer 5—10 % ig. Lsg. von *Anilin* in demselben Kohlenwasserstoff, so färbt sich unter lebhafter Rk. die Fl. erst schmutzgrün, dann braunrot und erstarrt unter Abscheidung von NH_4Cl und salza. Anilin zu einem Brei, der aber wieder dünnflüssig wird, sobald man auf 1 Mol. Anilin 1 Mol. NCl_2 eingetragen hat. Am Ende der Rk. ist die Fl. siegelrot gefärbt. Es hat sich gewöhnliches 2,4,6-Trichloranilin, $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2$, vom F. 78° gebildet. Dasselbe Prod. entsteht leichter bei der Einw. von NCl_2 auf festes salza. Anilin, während freies Cl dieses Salz in Bzl.-Suspension in das noch unbekannte, sehr zersetzliche Trichloranilinchlorhydrat umwandelt. — *Acetanilid* wird in mäfiger Rk. von NCl_2 in *p-Chloracetanilid*, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH.COOCH}_3$, vom F. 174° übergeführt. — In Bzl. gelöstes *Methylanilin* wird durch Spuren von NCl_2 blaugrün gefärbt; bei weiterem Zusatz des Reagenzes bildet sich eine trübe, olivgrüne Fl., aus der sich schließlich eine lackartige, blaugrüne Farbbase abscheidet. Nur 1—2 % ig. Lsgg. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.OH}$, ergeben dagegen eine gelbrote Fl., aus welcher sich, neben Salmiak, nur wenige dunkle Flocken abscheiden. Durch Dest. mit Wasserdampf liefs sich 2,4,6-Trichlormethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{NH.OH}$, isolieren, welches man leichter durch Einleiten von Chlor in die Bzl.-Suspension von Methylanilinchlorhydrat gewinnen kann. F. 28,5°; Kp. 256°. — Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl}_2\text{HCl}$. Schief abgestutzte Prismen; erweicht bei 100° und sublimiert bei höherer Temperatur. — Pt-Salz, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Grofse, honiggelbe, derbe Krystalle. — Die Salze werden durch W. zerlegt, sind aber gegen A. beständig. — Dafs der Base die angegebene Konstitution zukommt, folgt wohl daraus, dafs sie bei der Oxydation mit CrO_3 2,4,6-Trichloranilin liefert. Führt man letztere Rk. weiter, so erhält man dicke, rubinrote Prismen einer Azo-, bezw. fleischfarbene Nadeln einer Azoxyverb. — Auch *Dimethylanilin* reagiert mit NCl_2 , am glattesten in Form seines Chlorhydrates, unter B. einer sehr zersetzlichen Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_3$, welche aus P.Ae. in Platten, die bei 117° schm. und sich bei wenig höherer Temperatur zers., herauskrystallisiert. Beim vorsichtigen Schmelzen spaltet die Verb. 5 Mol. HCl ab, die dabei hinterbleibende Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_4$ glaubt Vf. als Derivat des Tetraphenylhydrazins, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4$, ansehen zu dürfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2643—49. 22/11. [5/11.] 1897. Privatlabor. d. Vf. Seiffersdorff.)

STELZNER.

J. W. Mallet, Über die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser bei Temperaturen unter 0° C. Es absorbiert unter einem Atmosphärendruck von 743—744,5 mm 1 g Wasser bei:

—3,9	—10	—20	—25	—30	—40°
0,947	1,115	1,768	2,554	2,781	2,946 g

Ammoniak. Bei —3,9° hat die Fl. fast genau die der Formel NH_3OH entsprechende Zus. Der Vf. glaubt, dafs die bis +40° nach den Angaben von ROSCOE und DITTMAR fortgesetzte Kurve der Löslichkeiten bei —3,9° einen Knick zeigt. D. der gesättigten Lsgg. ist bei —30° ca. 0,718, bei —40° ca. 0,731, bezogen auf W. von 4°. (Amer. Chem. J. 19. 804—9. November 1897. Univ. of Virginia.)

BODLÄNDER.

H. N. Stokes, Über die Chloronitrile des Phosphors. Es wurde eine neue Methode zur Darst. der Phosphonitrilchloride aufgefunden, welche nicht nur gestattet,

die früher (Amer. Chem. J. 17. 275; C. 95. I. 1000 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 437; C. 95. I. 821) beschriebenen Phosphonitrilchloride bequem in größerer Menge darzustellen, sondern auch neue Glieder dieser Reihe zu gewinnen. Es wurden bisher folgende Verbb. gewonnen:

	F.	Kp.	
		13 mm	760 mm
Triphosphonitrilchlorid, $(\text{PNCl}_2)_3$. .	114°	127°	256,5°
Tetraphosphonitrilchlorid, $(\text{PNCl}_2)_4$. .	123,5°	188°	328,5°
Pentaphosphonitrilchlorid, $(\text{PNCl}_2)_5$. .	40,5—41°	223—224,3°	} Polymerisation
Hexaphosphonitrilchlorid, $(\text{PNCl}_2)_6$. .	91°	261—263°	
Heptaphosphonitrilchlorid, $(\text{PNCl}_2)_7$. .	fl. bei —18°	289—294°	
Polyphosphonitrilchlorid, $(\text{PNCl}_2)_x$. .	unter Rotglut	depolymerisiert sich bei der Dest.	

Außerdem wurde ein flüssiger Rückstand von mittlerem Molekulargewicht $(\text{PNCl}_2)_{11}$ und ein nicht zu dieser Reihe gehöriges Chlornitrid der Formel $\text{P}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ dargestellt.

Die Darst. erfolgte durch Erhitzung gleicher Moleküle Phosphorpentachlorid und Chlorammonium im geschlossenen Rohr auf 150—200° unter häufiger Entlassung des entstandenen Chlorwasserstoffs. Es entsteht eine butterartige M., in der sich dünne Prismen und Tafeln befinden. Man trennt durch Dest. und entfernt außer dem Phosphorpentachlorid die Phosphonitrilchloride und das Chlornitrid, $\text{P}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. Man gießt das Destillat zur Entfernung des PCl_5 in k. W., erwärmt auf dem Wasserbad und entfernt die flüssigen Chlornitride durch eine Spritzflaschenvorrichtung. Sodann destilliert man unter 13—15 mm Druck bei 200° ein Gemisch der Verbb. $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ und $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_4$ ab und trennt die beiden Verbb. durch Dest. im Vakuum u. Krystallisation aus Bzl. Will man aus diesen Verbb. die höheren Glieder darstellen, so erhitzt man sie im Verbrennungsofen und verwandelt sie dadurch in eine gelatinöse Masse, aus der durch Dest. die ganze Reihe der Phosphonitrilchloride dargestellt werden kann.

Die gelatinöse M. entsteht aus jedem Glied der Reihe der Phosphonitrilchloride durch Erhitzung auf 250—350° und wird selbst durch Dest. in die anderen Phosphonitrilchloride zurückverwandelt. In reinem Zustande ist die Masse durchsichtig und farblos. Am meisten charakteristisch ist ihre Elastizität, die ganz der des Kautschuks ähnlich ist. Die Masse läßt sich mit Scheren leicht schneiden. In allen Lösungsmitteln ist sie unl., schwillt aber unter Bzl. stark auf. Durch h. W. wird sie zers., durch Alkalien nicht gelöst. Bei 350° beginnt die Depolymerisation, die bei Rotglut sehr schnell erfolgt. Es bleibt bei der Dest. kein Rückstand. Die Zus. entspricht der Formel PNCl_2 .

Da bei der Dest. nur Glieder der Reihe $(\text{PNCl}_2)_n$ entstehen, kann man jedes Glied dieser Reihe durch Überführung in die gelatinöse Verb. in ein anderes Glied verwandeln. Bei der Trennung der Verbb. durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck tritt von etwa 270° an zuweilen Polymerisation ein, die durch Schäumen und Verdickung der Fl. sich äußert. Man unterbricht in diesem Fall die Dest. und erhitzt den Rückstand mit W. auf dem Wasserbade, bis er verflüssigt ist. Das Öl wird abgezogen und von neuem destilliert. Es ist nicht ratsam, bei höheren Temperaturen als 370° zu destillieren.

Pentaphosphonitrilchlorid, $\text{P}_5\text{N}_5\text{Cl}_{10}$, wird durch fraktionierte Dest. gereinigt, da es wegen seiner großen Löslichkeit nicht leicht umkrystallisiert werden kann. Es bildet lange, flache Krystalle, hat F. 40,5—41° mit großer Neigung zur Überschmel-

zung, Kp_{12} . 223—224,3°. Die Zus. wurde durch Analyse und durch die Siedepunkterhöhung der Lsg. in Bzl. festgestellt. Es ist beim F. mit Bzl., Lg., Ä u. CS_2 in allen Verhältnissen mischbar und verflüssigt sich schon im Dampf dieser Lösungsmittel. Aus der Lsg. in Eg. wird es durch W. gefällt. *Hexaphosphonitrilchlorid*, $P_6N_6Cl_{12}$, wurde durch Krystallisation aus Bzl. in welchem es leichter l. ist, als das Triphosphonitrilchlorid, in rhombischen Tafeln erhalten; $a:b:c=0,54824:1:1,17568$. Es hat F. 91°, Kp_{12} . 261—263°, Kp_{10} . 281—282°, ll. in Ä., Gasolin, CS_2 , wl. in A. unter Zers., zeigt keine Neigung zur Überschmelzung. Durch sd. W. wird es kaum angegriffen, an feuchter Luft entwickelt es aber langsam Chlorwasserstoff. Beim Schütteln der äth. Lsg. mit W. entsteht eine Metaphosphims. unter B. sirupöser Chlorhydrine als Zwischenprodd. Das *Heptaphosphonitrilchlorid*, $P_7N_7Cl_{14}$, dessen Formel ebenso, wie die der vorigen Verb. durch Analyse und Siedepunkterhöhung festgestellt wurde, ist eine farblose Fl., die bei -18° nicht erstarrt, Kp_{12} . 289—294° besitzt und sich bei dieser Temperatur etwas polymerisiert. Es ist leicht mischbar mit Bzl., Gasolin und Ä. und ist gegen W. ebenso beständig, wie die oben besprochenen Chlornitrile. Bei der Dest. unter 13 mm Druck bei 370° bleibt ein öliges Prod. zurück, das durch Kochen mit W. von dem festen Polyphosphonitrilchlorid befreit u. dann sorgfältig im Vakuum über Schwefels. getrocknet wurde. Das *ölige Phosphonitrilchlorid* ist ein Gemenge von Verb. der Formel $(PNCl_2)_x$. Das mittlere Molekulargewicht des Gemenges entspricht der Formel $P_{11}N_{11}Cl_{22}$. Es ist beständig und mit Ä., Gasolin und Bzl. mischbar; bei der Dest. unter 13 mm polymerisiert es sich sofort unter B. des elastischen Phosphonitrilchlorids, dieses hat vermutlich ein weit höheres Molekulargewicht.

Das nicht zu dieser Reihe gehörige *Nitrilohehexaphosphonitrilchlorid*, $P_6N_7Cl_{12}$, geht bei der Dest. zusammen mit dem Hexanitrilchlorid, $P_6N_6Cl_{12}$, über und wird durch Krystallisation aus Bzl. und Behandlung der Lsg. mit Gasolin von diesem getrennt. Seine Formel ergibt sich aus Analyse und Siedepunkterhöhung; F. 237,5°, Kp_{13} . 251—263°. Bei Erhitzung kleiner Mengen verflüchtigt es sich ohne Rückstand, während bei stärkerer Erhitzung eine dem Polyphosphonitrilchlorid ähnliche Masse entsteht, die bei der Dest. niedrigere Phosphonitrilchloride liefert. Es bildet durchsichtige, anscheinend rhombische Prismen, löst sich in 20 Tln. k. und 5 Tln. sd. Bzl., ist leichter l. in CS_2 , weniger l. in Gasolin und Ä. Es ist gegen W. fast so beständig, wie Hexaphosphonitrilchlorid, wird aber an feuchter Luft langsam angegriffen, von h. verd. Ammoniak langsam, schneller auf Zusatz von A. gelöst. Die Verb. entsteht nie bei der Polymerisierung oder Depolymerisierung von reinen Phosphonitrilchloriden, sondern ist ein sekundäres Prod. der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Chlorammonium. (Amer. Chem. J. 19. 782—96. November. 1897. U. S. Geological Survey.)

BODLÄNDER.

A. Beson, Einwirkung von Wasser auf Phosphortrichlorid. Phosphoroxychlorür. Mit überschüssigem W. bildet $POCl_3$ nach der Gleichung: $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$ phosphorige S. u. Salz. Lässt man aber eine geringe Menge H_2O auf PCl_3 einwirken, so findet auch B. von *Phosphoroxychlorür* $POCl_3$ statt, nach der Gleichung: $PCl_3 + H_2O = 2HCl + POCl_3$. Das Phosphoroxychlorür bleibt in dem überschüssigen PCl_3 gel., zur Gewinnung desselben muss man das Lösungsmittel auf dem Wasserbad verjagen (die letzten Spuren im Vakuum). Das Phosphoroxychlorür ist fest, von Paraffinkonsistenz; es ist sehr hygroskopisch und l. sich in W. mit einem ähnlichen Geräusch wie P_2O_5 . Unter der Einw. des Lichtes zers. sich $POCl_3$ unter B. eines hellgelben Nd., welcher bei längerer Einw. gelbrot wird. Es ist diese Verb. wahrscheinlich derselbe Körper, dessen B. man in feuchtem PCl_3 beobachtet, wenn man dasselbe dem Lichte aussetzt oder es destilliert. Das Phosphoroxychlorür vereinigt sich langsam mit Chlorgas unter B. von $POCl_3$. Das Phosphoroxychlorür

bildet sich immer nur in geringer Menge, trotz der Verschiedenheit der Bedingungen, unter denen es dargestellt wurde. (0,2—0,5 g pro Kg PCl_5). (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 771—72. [15/11*. 1897.]) Hesse.

William C. Day, *Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumaluminat und die Bildung von basischem Aluminiumcarbonat*. Es wird allgemein angenommen, daß Aluminium kein Carbonat bildet. Indessen zeigt der Vf., daß unter gewissen Bedingungen Ndd. erhalten werden, in denen mehr Kohlens. vorhanden ist, als dem Natrium der Ndd. entspricht, auch wenn man annimmt, daß dieses ausschließlichs als Bicarbonat vorhanden ist. Eine vollständige Entfernung des Natriums gelang in keinem Falle. Aus dem als „Connetable“ — Phosphatfels bekannten natürlichen Eisenaluminiumphosphat wurde durch Behandlung mit W., Kalk u. Natriumcarbonat ein Brei hergestellt, der abfiltriert und mit W. ausgewaschen wurde. In das Filtrat ging keine Spur Eisen, Kalk oder Phosphors. über. Es wurde Kohlens. in die Fl. geleitet, und der Nd. wurde durch häufiges Dekantieren mit k. W. so lange gereinigt, bis das Filtrat bei Prüfung mit Phenolphthalein oder beim Eindampfen sich als frei von Natrium erwies. In allen Fällen zeigte sich, daß die Thonerde sich zuerst schnell absetzte, daß dann ein Stadium eintrat, in welchem der Nd. sich nur schwer absetzte; bei weiterem Auswaschen setzte sich der Nd. wieder schnell ab. Die Analysen wurden so ausgeführt, daß durch Glühen Kohlens. u. W. entfernt u. durch Absorption in Chlorcalcium und Natronkalk bestimmt wurden. Zur Bestimmung der Thonerde wurde ein Teil des Nd. in S. gelöst und die Thonerde wie gewöhnlich durch Ammoniak gefällt. Das Filtrat wurde eingedampft und das darin enthaltene Natrium wurde als Natriumsulfat gewogen. Die Resultate ergeben sich aus folgender Tabelle:

	Gewaschene käuferliche Thonerde	A	B	C	D	E	F	G
CO_2	17,35	24,72	9,06	14,12	8,39	9,06	7,57	3,99
H_2O	22,31	21,74	39,25	35,75	50,05	42,29	39,18	34,92
Al_2O_3	48,88	38,02	49,56	42,47	40,54	49,85	52,96	61,00
Na_2O	12,22	17,38	2,47	7,69	1,18	0,23	1,16	0,34
Summe	100,76	101,86	103,4	100,03	100,16	101,43	100,87	100,25

Abgesehen von den ersten beiden Fällen ist immer mehr Kohlens. vorhanden, als dem Natrium auch in Form von Natriumbicarbonat entspricht. Die Ndd. waren immer etwas körniger als reine Thonerde. — Auch das von J. H. u. G. GLADSTONE untersuchte Mineral *Hovit* scheint kein Bicarbonat des Kalks zu enthalten, sondern ein basisches Doppelcarbonat von Aluminium und Calcium zu sein. (Amer. Chem. J. 19. 707—28. November 1897. Swarthmore College, Pa.) BODLÄNDER.

José Rodriguez Mourelo, *Über die Gewinnung von Strontiumsulfid mittels Schwefelwasserstoff und Strontian oder Strontiumcarbonat. Einfluss der Temperatur*. Beim Leiten von H_2S über Strontian oder Strontiumcarbonat bis zum Aufhören der B. von H_2O und Ersetzen des H_2S -Stromes durch einem H-Strom bis zum Erkalten des App. erhält man eine weisse, körnige M., das *Strontiummonosulfid*, welches an der Luft leicht veränderlich ist und nicht phosphoresziert. Die Temperatur hat auf die Natur des hierbei entstehenden Prod. einen Einfluss, und unter Umständen sind diese Prodd. nicht dieselben, wenn man Strontiumoxyd, oder wenn man Strontiumcarbonat anwendet. Bei der Einw. von H_2S auf SrO bei Rotglut entsteht nach der Gleichung: $\text{H}_2\text{S} + \text{SrO} = \text{SrS} + \text{H}_2\text{O}$ Strontiumsulfid (Bildungswärme 99,3 Cal.) und W. Ist aber das Strontiumsulfid bei Rotglut in Ggw. von H_2O , so tritt auch die umgekehrte Rk. ein. In Wirklichkeit ist die Rk. noch komplizierter, weil Strontiumsulfidsulfhydrat, Strontiumhydrat und vielleicht auch Polysulfide entstehen.

Wenn absichtlich so gearbeitet wurde, daß H_2O in dem Inneren der Rohre, in welchem die Erhitzung vorgenommen wurde, sich kondensierte, so wurde ein weißes, feuchtes Prod. erhalten, welches stark nach H_2S roch und bis 22% Strontiumhydrat enthielt. Wurde der Teil der Röhre, an welchem sich das Strontiumoxyd oder -carbonat befand, auf Rotglut erhitzt, so konnte man die Einw. des H_2O auf das entstandene Sulfid beobachten. Schließlich wurde eine weiße M. erhalten, welche zum größten Teil aus Strontiumhydrat bestand. Dieselbe reagiert alkal., riecht nach H_2S , ist nicht hygroskopisch, zers. sich u. bildet an der Luft ein Carbonat. Um diese Erscheinung zu erzielen, muß der H_2S -Strom äußerst schwach sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 775—77. [15/11*. 1897.] Madrid, Ecole centrale des Arts et Métiers.) HESSE.

O. Boudouard, Über das Cerium. Vf. teilt einige Unterass. über das Atomgew. des Ce mit, welche er zur Forts. der Arb., welche zusammen mit SCHÜTZENBERGER ausgeführt worden sind, unternommen hat. Das Ceriumacetat wurde durch Lösen von thorfreiem Ceriumsulfat in W., Behandeln mit Pb-Acetat, Entfernen des überschüssigen Pb mit H_2S und Krystallisation als weißer Nd. erhalten. Das Ceriumacetat wurde wieder in Sulfat verwandelt und durch Calcination desselben das Atomgewicht des Ce ermittelt. Außerdem wurden eine Reihe von Krystallisationen des Sulfates vorgenommen und jedesmal mit den Krystallen und den aus den Laugen gewonnenen Prodd. Atomgewichtsbestimmungen vorgenommen. Versetzt man eine Ceriumacetatlösung mit H_2O_2 , so entsteht ein gelber Nd., besonders leicht bei mäßigem Erwärmen. Dieses Oxyd wurde in Sulfat verwandelt, umkrystallisiert und Atomgewichtsbestimmungen gemacht. — Bei Zusatz von Kaliumsulfat zu einer Lag. von Cerosulfat entsteht ein Nd. eines Doppelsalzes, bei weiterem Zusatz wird ein neuer Nd. erhalten etc. Auch mit diesen verschiedenen Fällungen wurden Atomgewichtsbestimmungen gemacht. Aus den erhaltenen Resultaten ergibt sich den Darlegungen von SCHÜTZENBERGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 962; C. 95. II. 14) entsprechend, daß das Ceriumoxyd von einer kleinen Menge einer Erde mit kleinerem Atomgewicht begleitet wird, welche durch Oxydation ein Dioxid bildet, und deren Sulfat mit Alkalisulfaten unl. Doppelsulfate giebt. Mit H_2O_2 kann man ein Oxyd abscheiden, dessen Metall ein Atomgewicht von 137,15—137,6 hat, während die Atomgewichte der nicht ausgefüllten Anteile zwischen 137,85 und 139,9 variieren. Diese Unterschiede sind ebenso groß wie bei den Doppelsulfaten (von 133,0—138,75) und beim Acetat (135,1 bis 140,7). (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 772—74. [15/11*. 1897.]) HESSE.

Organische Chemie.

C. Istrati, Studie über die Nomenklatur der organischen Chemie. Zusätze, Ergänzungen, neue Vorschläge. (Fortsetzung von 97. II. 884.) Es wird die Nomenklatur der Verbindungstypen besprochen, die entstehen, wenn Sauerstoff, Schwefel, Selen u. Tellur Wasserstoff von KW-stoffen oder deren Halogenderivaten ersetzen. Als Cykloole werden Verbb. bezeichnet, in denen die Gruppe $CH.OH$ enthalten ist, deren Kohlenstoffatom Bestandteil eines geschlossenen Ringes ist. (Bull. Soc. d. sciinte fizice 6. 337—63.) BODLÄNDER.

Berthelot, Über verschiedene in antiken Gefüßen enthaltene Flüssigkeiten. (Ann. Chim. Phys. [7] 12. 445—51. Dezember 1897. — C. 97. II. 20.) HESSE.

L. Brugnatelli, Beiträge zur Kenntnis der Krystallform und des Einflusses der Temperatur auf die Lage der optischen Axen des Saccharins, $C_6H_{10}O_6$. Bis jetzt hat sich nur DES CLOIZEAUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 89. 922. 1879) mit der Krystallisation des Saccharins beschäftigt, derselbe erklärte den Körper für rhombisch mit 0,6815 : 1 : 0,7415, konnte aber auf rein goniometrischem Wege die wahre Stellung

im Systeme nicht ermitteln. Vf. stellte Ätzversuche an u. reiht nun das Saccharin in die hemiëdrische Klasse des rhombischen Systemes ein mit 0,6839:1:0,7374. Vollkommene Spaltbarkeit parallel {010}, zurücktretende parallel {001}. Eine sehr sorgfältige Unters. widmet Vf. den optischen Eigenschaften des Saccharins, u. zwar der bei demselben bereits bekannten, aber noch nicht hinreichend erforschten Kreuzung der optischen Axenebenen, doch muß wegen der Resultate auf das mit Diagrammen und Tabellen versehene Original verwiesen werden. (Z. Krystall. 29. 54—62. Pavia.)

HAZARD.

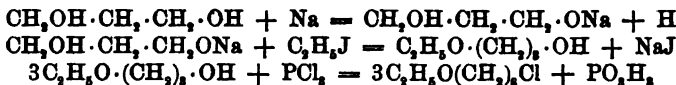
P. Fritzsche, Einwirkung von Schwefelsäure auf Kohlengase. Die bei trockener Dest. von Kohlen entstehenden Gase liefern durch Behandlung mit konz. Schwefels. braune Substanzen von der Konsistenz von dünnen Ölen bis zu festen Harzen. Die letzteren entstehen am leichtesten u. schon durch etwas verdünntere S., als die Öle. Die Abscheidung wird kaum geringer, wenn man die Gase durch ammoniakalische Silberlag. von Acetylderivaten befreit. Diese können also nicht, wie BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 82. 871; C. 76. 409) annimmt, die Ursache der Entstehung der Öle sein. Vf. konnte (ebenfalls im Gegensatz zu BERTHELOT) aus den aus Gasen verschiedener Herkunft gewonnenen Ölen, Kp. 100—300°, keine Verbb. von bestimmtem Kp. abscheiden; bei 200—220° geht ein fester Körper über, der noch nicht genauer untersucht wurde. Koksofengas gab bei längerem Schütteln mit konz. Schwefelsäure unter Druck ein Öl, das beträchtliche Mengen einer *Sulfonsäure*, $C_{15}H_{22}SO_4$, enthielt, diese wurde als Natriumsalz isoliert u. aus dem Cu-Salz durch H_2S abgeschieden. Weiße, krystallinische Masse; ll. in W.; wird von h. konz. H_2SO_4 nicht angegriffen; setzt aus NaCl-Lsg. in der Hitze HCl in Freiheit. Die Alkalisalze schäumen mit W. wie Seifenlsgg., emulgieren Fette und lösen Phenol zu neutralen Lsgg. — $C_{15}H_{22}SO_4Na + 6H_2O$, seidenglänzende Schuppen aus W. — $C_{15}H_{22}SO_4NH_4 + 2H_2O$, weiße, zarte Nadelchen, ll. in h. W. — Die Erdalkalimetallsalze sind in k. W. wl. u. krystallisieren in Nadeln aus h. W., $(C_{15}H_{22}SO_4)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$. Die Schwermetallsalze sind in W. swl. $(C_{15}H_{22}SO_4)_2Fe + 7H_2O$, farblos, färbt sich bald gelb. — $(C_{15}H_{22}SO_4)_2Cu + 6H_2O$, bläulich. Die S. ist die Sulfons. eines Körpers $C_{15}H_{22}O$. — Die Mutterlauge des rohen Na-Salzes enthält noch mindestens eine S., deren Salz in W. leichter l. ist. (J. pr. Chem. [2] 56. 258—65. 9/10. 1897.)

RASSOW.

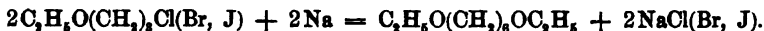
J. Tscherniac, Zur Darstellung des Monobromnitromethans. Vf. giebt folgendes Verf. zur Bereitung von *Bromnitromethan*, $CH_3Br.NO_2$, an: Man setzt auf einmal zu 39 g in einem geräumigen Kolben mit Eisstücken überschichtetem Br die eiskühlte Lsg von 15 g Nitromethan in 786 g eines Barytwassers, das 23,7 g BaO im Liter enthält, und schüttelt tüchtig durch. Nach Entfärbung mit SO_2 destilliert man die Lsg. rasch ab und treibt die wss. Destillate wiederholt über, bis sie kein Öl mehr abscheiden. So wurden in vier Destillationen 29,5 g Öl erhalten, welches bei der Fraktionierung am Siederohr 18 g reines $CH_3Br.NO_2$ (Kp.₇₆₀ 147,5—149,5°) ergab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2588. 22/11. [3/11.] 1897.)

STELZNER.

Arthur A. Noyes, Synthese von Hexamethylenglykoldiäthyläther und anderen Äthern aus Trimethylenglykol. Es wurde Hexamethylenglykoldiäthyläther durch die folgende Reihe von Rkk. dargestellt:



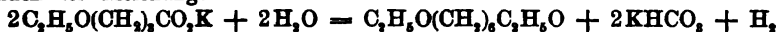
(Statt des Trichlorids konnte auch das Tribromid oder das Dijodid des Phosphors benutzt werden.)



Das Ausgangsmaterial, der Trimethylenglykol, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, war von NOYES und WATKINS (Amer. Chem. J. 17. 890; C. 96. I. 96) als Nebenprod. der Glycerin-gewinnung aus Seifenlaugen nachgewiesen worden und wurde aus dieser Quelle in größeren Mengen gewonnen. Um aus der Verb. den Monoäthyläther des Trimethylenglykols zu erhalten, muß man Trimethylenglykol mit der Hälfte der theoretischen Menge von fein verteilten Natrium und mit Äthyljodid behandeln, während die Temperatur nur wenig über den F. des Natriums steigt. Bei der Dest. gehen über Äthyljodid und Äthylalkohol bei $70-90^\circ$, unveränderter Glykol bei $210-215^\circ$ und *Trimethylenglykoldimonoäthyläther*, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, bei $150-170^\circ$. Der Äther ist eine farblose, angenehm riechende Fl., die mit W. in allen Verhältnissen mischbar ist und D_{25}^{25} 0,915, $K_{p,100}$ $160-161^\circ$ und den Brechungsindex 1,416 bei 25° besitzt. Aus dem Monoäthyläther, aber nicht aus dem Glykol selbst, konnte durch analoge Behandlung mit Natrium der *Trimethylenglykoldiäthyläther*, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, erhalten werden; er ist eine Fl. von fruchtartigem Geruch, unl. in W., hat D_{25}^{25} 0,835 und $K_{p,100}$ $140-141^\circ$.

Durch Behandlung des Monoäthyläthers mit Phosphortrichlorid erhält man in einer Ausbeute von 50% der theoretischen *Äthyl-γ-chlorpropyläther*, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, K_p $130-131^\circ$, D_{25}^{25} 0,957. Bei der Einw. von Phosphortribromid auf den Monoäthyläther entstehen 75% der theoretischen Ausbeute an *Äthyl-γ-brompropyläther*, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$; aromatisch riechende, in W. unl. Fl., K_p $150-151^\circ$, D_{25}^{25} 1,300. Zur Darst. des *Äthyl-γ-jodpropyläthers*, $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, wurde Phosphordijodid angewandt. Der Ä., von dem 90% der theoretischen Menge entstehen, ist eine farblose Fl., die beim Stehen braun wird und wie die Chlor- u. Bromäther riecht, K_p $130-134^\circ$, D_{25}^{25} 1,585, ll. in k. konz. Schwefels., scheidet sich aus der Lsg. bei der Verdünnung mit W. unverändert aus. Durch Sättigung des Glykolmonoäthylesters mit Jodwasserstoff bei 0° u. Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurde außer der Hydroxylgruppe auch die Äthoxylgruppe durch Jod ersetzt. Bei der Einw. von Natrium auf eine äth. Lsg. des Äthylchlorpropyläthers erhält man nur eine geringe Menge des Hexamethylenglykoldiäthyläthers. Bessere Ausbeuten, die aber nicht über 30% der theoretischen Ausbeute steigen, erhält man durch Anwendung des Brom- oder Jodäthers. *Hexamethylenglykoldiäthyläther*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_2\text{H}_5$, ist eine farblose, in W. unl. Fl., $K_{p,100}$ 208° , $K_{p,100}$ $160-162^\circ$, D_{25}^{25} 0,846, l. sich in k. konz. Schwefels., wird durch Wasser unverändert gefällt und durch Natrium in der Kälte allmählich zersetzt. Neben dem Ä. entsteht bei der Einw. von Natrium auf den Bromäther Trimethylenglykoldiäthyläther u. eine ungesättigte Verb. unbekannter Zus., die sich in k. konz. Schwefels. l. und durch W. nicht wieder gefällt wird.

Es wurde versucht, den Hexamethylenglykoldiäthyläther durch Elektrolyse von Salzen der Äthoxybutters. zu erhalten. Zur Darst. dieser S. wurde γ-Brompropyläthyläther in alkoh. Lsg. mit konz. wss. Cyankaliumlag. auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde γ-Äthoxybuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, K_p $230-240^\circ$ in schlechter Ausbeute erhalten. Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der S. wurde der Hexamethylenglykoldiäthylester erhalten; doch betrug die Ausbeute nur 30% derjenigen, die nach der Gleichung:



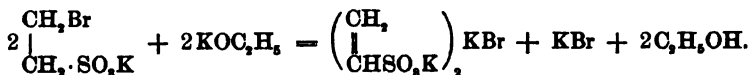
zu erwarten war.

Versuche, ein Metallderivat durch Einw. von Natriumamalgam oder von einem Kupferzinkpaar auf den Äthylbrompropyläther zu erhalten, waren ergebnislos. Dagegen gelang es, mit den halogenierten Äthern die FRITZsche Rk. auszuführen. Es wurde ein Gemisch von Brompropyläther und Brombenzol in äth. Lsg. mit Natrium in der Kälte behandelt, wobei in einer Ausbeute von 54% *Äthyl-γ-phenylpropyläther*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, entstand, eine Fl. von terpenartigem Geruch, K_p 224° und D_{25}^{25} 0,924. Auch in die Malons. konnte das Äthoxypropylradikal durch Er-

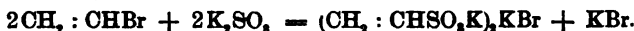
wärmung des Natriummalonsäureesters mit Brompropylester eingeführt werden. Es entstand in einer Ausbeute von 34% γ -Äthoxypropylmalonsäureester, $C_8H_{14}O(CH_2)_3$, $CH(CO, C_2H_5)_2$, farblose, nahezu geruchlose Fl., Kp. 273°, D_{15}^{20} 1,016. Durch Verseifung des Esters mit konz. Kalilauge, Ansäuern der Lsg., Ausziehen mit Ä. und Erhitzung des Rückstandes der äth. Lsg. auf 170° wurde der Ester in γ -Äthoxyvaleriansäure, $C_6H_{10}O(CH_2)_3 \cdot COOH$ verwandelt, farblose Fl., l. in W., $D. 0,994$, Kp. 252°. Die Ausbeute betrug nur 37%. Daneben entstand eine beträchtliche Menge einer anderen fl. Substanz Kp. 209—212°, deren Analyse auf die Formel $C_8H_{14}O_2$ führte. Die Natur dieser in W. und Alkalicarbonaten unl. Substanz konnte noch nicht ermittelt werden. (Amer. Chem. J. 19. 766—81. November 1897. Boston Massachusetts Inst. of Technology.)

BODLÄNDER.

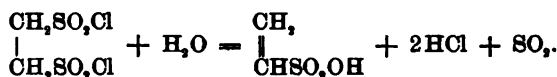
Elmer. P. Kohler, *Aliphatische Sulfonsäuren. I. 1,2-Äthandisulfonsäure*. Um ungesättigte aliphatische Sulfonss., die der Fumar- und Maleins. analog sind, darzustellen, wurden mehrere Methoden geprüft. Bei den Verss., aus der S. $CH_3OH \cdot CH_2SO_3H$ W. abzuspalten, trat eine völlige Zerstörung der Sulfons. ein. Leicht läßt sich Bromwasserstoff aus 1,2-Bromsulfonss. abspalten, aber es entsteht dabei immer ein sehr schwer zersetzliches Doppelsalz, z. B.:



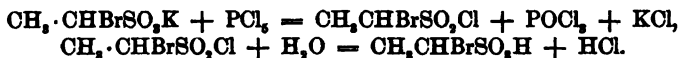
Die B. analoger Doppelsalze erfolgt auch bei der Einw. von Kaliumsulfat auf Halogensubstitutionsprodd. ungesättigter KW-stoffe:



Die Dihalogenadditionsprodd. von KW-stoffen der Acetylenreihe reagieren mit Sulfiten nicht. Die Acetylenkohlenwasserstoffe selbst werden von Schwefels. leicht absorbiert, u. die Legg. enthalten nach der Erwärmung immer ungesättigte Sulfonss., diese oxydieren sich aber so leicht, daß nur geringe Mengen der SS. gewonnen werden können. Besser gelang die Darst. ungesättigter Sulfonss. durch Abspaltung von Schwefeldioxyd aus gesättigten Polysulfonss. Das durch Einw. von Phosphor-pentachlorid auf 1,2-Äthandisulfons. dargestellte Diacidchlorid verliert leicht SO_2 u. HCl und geht in eine ungesättigte Sulfons. über:



Um zu prüfen, wie weit diese Rk. zur Darst. ungesättigter Sulfonss. verwandt werden kann, wurde das Verhalten von 23 Sulfonss. gegen PCl_5 und das Verhalten der Chloride gegen W. geprüft. Monosulfonss. oder deren 1,1-Chlor- oder Brommonosubstitutionsprodd. reagieren mit PCl_5 leicht in der Kälte, und das Sulfochlorid wird durch W. in die S. zurückverwandelt:



1,2-Chlor- und -Bromsulfonss. reagieren auch mit PCl_5 in der Kälte. Durch W. wird die S. regeneriert; eine kleine Menge des Chlorids reagiert aber unter B. einer ungesättigten Sulfons.:



1,1-Disulfonss. reagieren mit PCl_5 nur in der Wärme, wobei hauptsächlich die Rk. erfolgt:



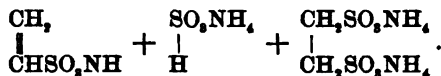
Gleichzeitig entstehen andere Chlorsubstitutionsprodd. 1,2-Disulfons. reagieren gleichfalls nur in der Wärme mit PCl_5 . Von dem Chlorid wird ein kleiner Teil durch W. in die S. zurückverwandelt; ein Teil reagiert nach der obigen Gleichung unter B. ungesättigter Sulfons. 1,1- und 1,2-Sulfocarbonss. reagieren mit PCl_5 in der Kälte langsam unter B. eines Chlorsubstitutionsprod. eines Diacidchlorids, welches mit W. neben anderen Prodd. eine ungesättigte Sulfons. giebt.

In der vorliegenden Abhandlung wird am Beispiel der Äthandisulfons. geprüft, unter welchen Bedingungen die Säurechloride mit W. die gesättigte S. regenerieren oder ungesättigte Sulfons. geben. Zur Darst. des Natriumsalzes der Äthandisulfons. wurde in eine in der Hitze gesättigte Lsg. von Natriumsulfit langsam Äthylbromid gegeben. Beim Abkühlen krystallisiert das Sulfonat aus. Aus der Mutterlauge wurde durch Sättigen mit Natriumsulfit in der Hitze u. Zusatz von Äthylbromid neues Sulfonat gewonnen, und dies Verf. wurde mehrmals wiederholt, ehe die Abscheidung von Bromkalium begann. Die freie Äthandisulfons. ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$), wurde durch Oxydation von Äthylensulfocyanat mittels rauchender Salpeters. dargestellt. Die Fl. wurde mit etwas W. versetzt, eingedampft u. der Rückstand wurde aus Eg. und Essigsäureanhydrid umkrystallisiert, dünne Nadeln, F. 100° . Das Natriumsalz der S. wurde getrocknet und mit Phosphorpentachlorid über freier Flamme erhitzt, bis die Rk. begann. Diese wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt, das Phosphoroxychlorid wurde durch Eindampfen entfernt, der Rückstand wurde mit Eiswasser verrieben. Durch Krystallisation aus Chlf. wurde das s. Äthandisulfochlorid ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$), in derben rhombischen Tafeln, F. 98° , erhalten. Niemals entstand bei der Rk. ein asymmetrisches Chlorid. Das 1,2-Äthandisulfochlorid wurde auch durch Behandlung der freien S. mit Carbonylchlorid dargestellt. Das 1,2-Äthandisulfochlorid fängt bei 80° an zu sublimieren, schm. bei 91° und kann bis zu 160° ohne Zers. erhitzt werden. Dann erfolgt die Abspaltung von Schwefeldioxyd unter B. von Chloräthansulfochlorid:



Das Chlorid giebt mit Ammoniak das *Ammoniumsalz der 1,2-Chloräthansulfonsäure*, $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_4$, lange, farblose Nadeln oder Tafeln, ll. in A. und W., F. 192° .

Bei jeder Reaktion des Sulfochlorids mit W. oder AA. oder anderen Substanzen entsteht hauptsächlich das niedrigste Glied der ungesättigten Sulfonsäuren, die *Äthylensulfons*. $\text{CH}_2 : \text{CHSO}_2\text{H}$. Deren Ammoniumsalz $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_4$ bildet große, monokline Tafeln, F. 156° , all. in W., ll. in 95%ig., wl. in abs. A., unl. in Ä. Daneben entsteht eine kleinere Menge der 1,2-Äthandisulfonsäure. Die *Äthylensulfonsäure* u. ihre Salze reduzieren augenblicklich alkalische Permanganatlsgg. Mit Ammoniumsulfit geht die S. in Äthandisulfons. über:



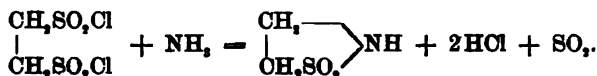
Auch bei großer Variierung der Bedingungen, unter denen das W. auf das Sulfochlorid einwirkte, änderte sich das Verhältnis der entstandenen Äthylensulfons. zur regenerierten Äthandisulfons. nicht erheblich. Auch bei der Einw. von AA. auf das Sulfochlorid entstand hauptsächlich die ungesättigte S. Von ihr wurden in Prozenten des Chlorids folgende Mengen im Durchschnitt erhalten:

Einw. von:	sd. Wasser,	Methylalkohol,	Äthylalkohol,	Propylalkohol,	Amylalkohol
	88,2	73,3	61,2	56,4	51,4%.

Die Menge der ungesättigten S. nimmt also ab, wenn das Molekulargewicht des A. steigt. Bei der Einw. von Eg. und W. auf das Sulfochlorid entstanden 82–86%,

an ungesättigter S., auch wenn die Menge des W. innerhalb weiter Grenzen verändert wurde. Auch bei der Einw. von Alkalien auf das Sulfochlorid entstanden beide SS., ohne daß ihr Verhältnis durch die Natur oder Konzentration des Alkalis beeinflusst wird.

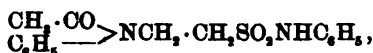
Bei der Einw. von Ammoniak auf das Sulfochlorid entstehen Chlorammonium, Ammoniumsulfid, das Ammoniumsalz der Äthandisulfons. und *Anhydrotaurin*. Diese Verb. entsteht nach der Gleichung:



Das Anhydrotaurin krystallisiert aus Eg. in kleinen farblosen Nadeln, zl. in W., wl. in Eg., unl. in A. und Ä., F. 88°. Bei der Einw. von Anilin auf das Sulfochlorid entsteht das *Anhydrophenyltaurin*, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{SO}_2 \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches aus A. in dicken

Tafeln, F. 69°, krystallisiert. Daneben bildet sich das salzsaure Salz des *Amidoäthansulfonamids*, $\text{HCl} \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{SO}_2 \end{array} \text{NHC}_6\text{H}_5$. Das Salz bildet lange, farblose

Nadeln, die an der Luft schnell trübe werden, ist all. in W., wl. in A., unl. in Ä., F. 171°. Durch langsame Diffusion einer Chlorammoniumlg. in eine Lsg. der Base in verdünnter Kalilauge erhält man die freie Base $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_4$ in farblosen Tafeln, F. 75°; sie ist unl. in W., l. in Alkalien und SS. Beim Kochen der Base mit Acetylchlorid entsteht das *Acetylphenylamidoäthansulfonamid*:



F. 152°, ll. in A. und Ä., wl. in W. Ferner entstehen salzsaures Anilin und das Anilinsalz der Äthandisulfons. Dieselben Prodd. entstehen unter den verschiedensten Bedingungen bei der Einw. von Anilin auf Äthandisulfochlorid.

Bei der Einw. von Acetamid auf Äthandisulfochlorid in Eisessiglg. entstehen salzsaures Acetamid, das Ammoniumsulfat der Äthandisulfons. und als Hauptprod. das *Ammoniumsalz der Chloräthansulfonsäure*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClSO}_3\text{NH}_4$, große monokline Tafeln, F. 192°, ll. in A. Analog reagieren andere Säureamide. Sehr leicht reagiert das Äthandisulfochlorid mit Salzen organischer SS. in organischen Lösungsmitteln. So gehen z. B. beim Eingießen einer kalten Lsg. von einem Molekül des Chlorids in Eg. in eine Lsg. von 4 Molekülen Natriumacetat in Eg. etwa 95% des Chlorids in das Natriumsalz der Äthylensulfons. über. Das Salz $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ krystallisiert aus A. in langen, dünnen Tafeln, ll. in W., wl. in 95%igem A., unl. in absolutem A. Es reduziert Permanganatlg. und entfärbt Bromwasser in der Kälte. Bei der Rk. entsteht Essigsäureanhydrid. Bei der Einw. von Zinkstaub auf Äthandisulfochlorid entsteht das Zinksalz der *1,2-Äthandisulfonsäure*, welches schon OTTO u. CASANOVA bei dieser Rk. erhalten hatten. (Amer. Chem. J. 19. 728—52. November 1897. Bryn Mawr College.)

BODLÄNDER.

A. u. P. Buisine, *Bildung flüchtiger Fettsäuren aus Wollwaschwässern*. Durch eine komplizierte Gärung entstehen aus den Wollwaschwässern unter anderen Prodd. auch eine Reihe flüchtiger Fettes. von der Essigs. bis zur Caprina. (vgl. Thèse pour le Doctorat 1887. Paris. Fakultät der Wissenschaften). Die Menge der so entstehenden SS. ist sehr bedeutend, u. sind die Waschwässer eine reiche Quelle dieser Fettes., von denen einige ziemlich selten sind. Im Großen ist diese Quelle noch nicht ausgebeutet worden, aus den Waschwässern wird bis jetzt nur K_2CO_3 gewonnen. Zur Extraktion der SS. aus den Waschwässern genügt es, das vergorene Washwasser mit H_2SO_4 anzusäuern und mit Wasserdampf zu destillieren. Zum Vergären der

Waschwässer werden dieselben acht Tage lang in großen Cisternen sich selbst überlassen. Nach dem Vergären zeigen die Wässer ein D. von 1,079 u. enthalten pro Liter 153,4 g Trockenrückstand, 1,5 g NH_3 als Carbonat, 4,5 g Gesamtstickstoff, 65,5 g gesamtes K_2CO_3 , 16,0 g flüchtige Säuren (berechnet auf H_2SO_4), 15,5 g Fett, 77,4 g Mineralsubstanzen.

Bei der Dest. gehen zuerst die höheren SS. über, und zwar anfangs in reichlicher Menge, dann vermindert sich der Säuregehalt schnell. Je mehr die Dest. fortgesetzt wird, um so reicher ist das Destillat an Essigs. Die zurückbleibende Fl. scheidet beim Eindampfen K_2SO_4 aus. Aus den Mutterlaugen gewinnt man ein an K_2CO_3 reiches Salz. — In der folgenden Tabelle ist zusammengestellt, in welchem Verhältnissen die einzelnen SS. im Gemenge des Destillates vorhanden sind, sowie die Ausbeute angegeben, welche pro Liter Waschwasser und pro 100 Tle. Trockenrückstand der Wässer erhalten werden:

	Pro 100 Teile des Gemenges	Pro Liter Waschwasser mit 153 g Trocken- rückstand	Pro 100 Teile des Trocken- rückstandes des Wollwasch- wassers
Ameisensäure	Spuren	—	—
Essigsäure	60	10,0 g	6,9 g
Propionsäure	25	5,4 g	3,5 g
Buttersäure	5	1,3 g	0,8 g
Valeriansäure	4	1,2 g	0,7 g
Capronsäure	3	1,0 g	0,6 g
Caprylsäure	Spuren	Spuren	Spuren
Benzoesäure	3	1,0 g	0,6 g
Phenol	Spuren	Spuren	Spuren

Die Waschwässer verschiedener Wollsorten schwanken sehr wenig in ihrer Zus. Das rohe Gemenge der flüchtigen SS. wäre insbesondere passend zur Darst. von Aceton, Methyläthylketon und der höheren Ketone des sogen. Acetonöles. — Die Essigs. kann ganz oder teilweise aus dem Gemisch entfernt werden. Zu diesem Zwecke setzt man so viel kohlensauren Kalk hinzu, als zur Sättigung der abzuscheidenden Essigs. genügt, und entfernt die übrigen SS. durch Dest. mit Wasserdampf. Neben den SS. kann man aus den Wollwaschwässern reichliche Mengen NH_3 gewinnen, ohne das K_2CO_3 zu verlieren. Das Rohmaterial ist in reichlichen Mengen vorhanden. In den Wollwäschern von Roubaix und Tourcoing werden täglich mehr als 500 cbm Waschwässer gewonnen. Die Behandlung dieser Wässer in der angegebenen Weise würde ca. 10 kg reine Essigsäure, 5–6 kg Propions. und 20 kg Ammoniumsulfat pro Kubikmeter außer der heute allein daraus gewonnenen Pottasche liefern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 777–80. [15/11.* 1897.]) HESSE.

Harry F. Keller und Philipp Maas, *Einige neue Derivate des Diacetyls*. Die leichte und quantitative Überführbarkeit des Diacetyls durch Oxydationsmittel, besonders H_2O_2 , in Essigs. veranlaßte die Vff., auch Dibrom- und Tetrabromdiacetyl der gleichen Behandlung zu unterziehen. Ein analoger Rk.-Verlauf — B. von Brom-, bzw. Dibromessigs. — hätte die s. Struktur der beiden Diketone sicher gestellt. Thatsächlich verläuft die Rk. nur beim Dibromdiacetyl im erwarteten Sinne. Durch Einw. von H_2O_2 in der Kälte entsteht Bromessigs., die sich beim Erhitzen der Lsg. in HBr und $\text{CH}_3(\text{OH})\text{COOH}$ spaltet. Heiße HNO_3 lieferte ein Gemisch verschiedener SS., deren Trennung nicht gelang, unter denen sich aber sicher Oxals. und Bromessigs. befanden. Im Gegensatz zum Dibromdiacetyl giebt das Tetrabromdi-

acetyl bei der Einw. von H_2O , nicht Dibromessigs., sondern zu 30–40% *Pentabromaceton*, das zum Teil sofort in Form eines flockigen, weißen Nd. entsteht, zum Teil sich krystallinisch aus der farblosen Rk.-Flüssigkeit nach einiger Zeit abscheidet. Seideglänzende, farblose, über centimeterlange Prismen aus Ä., lange, feine Nadeln aus Eg. auf Zusatz von W., unl. in W., all. in den org. Lösungsmitteln. Geruch eigenartig durchdringend. F. 72,8° (BEILSTEIN, 3. Aufl. I. 989 = 76°). Bei höherer Temperatur tritt Sublimation ein, anscheinend ohne Zers. Aus der Mutterlauge des Pentabromacetons liefs sich eine kleine Menge Öl ausäthern, das durchdringend roch und sich beim Erhitzen zers.; möglicherweise ist es Tribromaceton. Ein Vers., das Tetrabromdiacetyl mit HNO_3 zu oxydieren, war ergebnislos. Selbst bei Anwendung roter rauchender HNO_3 schied sich beim Abkühlen oder Verdünnen mit W. der grösste Teil unverändert wieder ab.

Cyanhydrine: Diacetyl lagert nach FITTIG u. KELLER leicht 2 Mol. HCN an und liefert beim Verseifen des Kondensationsproduktes Dimethylweins. Die Vf. versuchten darzustellen: 1. *Diacetylmonocyanhydrin*, 2. *Halogensubstitutionsprodd. der Diacetylcyanhydrine*. Durch letztere würde man zu halogensubstituierten Weins. gelangen können. Die erste Verb., $CH_3(CN) \cdot C(OH) \cdot CO \cdot CH_3$, wurde durch Zusammenbringen molekularer Mengen Diacetyl und HCN (in 30-%ig. Lag.) und gelindes Erhitzen der M. in unreinem Zustande als zähes, farbloses Öl erhalten, dessen Reinigung durch Krystallisation ebensowenig gelang, wie die Überführung in die entspr. S. $CH_3(COOH) \cdot C(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. Das *Dibromdiacetyldicyanhydrin* ist hingegen krystallinisch erhalten worden. Feine, stark glänzende Krystalle aus Ä. F. 177° unter Zers. Vom entspr. *Stiureamid* sind bereits kleine Mengen dargestellt, ebenso vom *Tetrabromdiacetyldicyanhydrin*. Letzteres ist der korrespondierenden Cl-Verb., soweit sich an der bis jetzt erhaltenen geringen Menge ersehen liefs, sehr ähnlich. (Vergl. LEVY u. WITTE LIEBIG's Ann. 254. 98; C. 89. II. 1013).

Dichlordiacetyl: LEVY hatte das Tetrachlordiacetyl durch Einw. von $KClO_4$, + HCl auf Chloranils. erhalten (LIEBIG's Ann. 249. 93; C. 88. 369 und 89. II. 42). Vf. versuchten die Darst. desselben durch direkte Chlorierung des Diacetyls in CS_2 oder $Chlf$ -Lsg. zu vereinfachen, erhielten aber als einziges Prod. nur *Dichlordiacetyl*, dem Dibromdiacetyl sehr ähnlich, gelbliche, fettglänzende Schuppen, l. in CS_2 , $Chlf$, sd. PAe. und w. Bzl. F. 124,5°. (J. FRANKLIN's Inst. 144. 379–85. 24/11. 1897. Philadelphia. Labor. of the Central High School.) DÜSTERBEHN.

Charles H. G. Sprankling, *Ketolaktensäure und ihre Homologen*. YOUNG hat (1883) beobachtet, dafs beim Erhitzen von β -Äthylacetobornsteinsäureäthylester A. abgespalten wird. Es entsteht α -Äthyl- β -acetopropions., etwas Äthylbornsteins. und eine Ketolaktons. der Formel $COOH \cdot C \begin{smallmatrix} \swarrow C(CH_3)O \\ \searrow CH(C_2H_5) \end{smallmatrix} > CO$, welche durch Bariumcarbonat und Ätzbaryt verschieden stark gespalten wird. Der Vf. wiederholte diese Versuche und prüfte dieselben Rkk. an homologen SS. Durch Einw. von Natriumäthylat und Acetessigester auf α -Brombuttersäureäthylester wurde β -Äthylacetobornsteinsäureäthylester, $COOC_2H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$, dargestellt. Durch längeres Kochen des

Esters, Destillation und Verseifung mit h. verd. Salzs. entstanden Krystalle von F. 180°. Die Mutterlauge enthielt hauptsächlich α -Äthyl- β -acetopropions. Aber auch aus ihr wurden noch Krystalle der *Ketolaktonsäure*, $C_8H_{10}O_4$, F. 180° gewonnen. Die S., welche die oben angegebene Konstitution besitzt, giebt mit Bariumcarbonat ein Bariumsalz $Ba(C_8H_9O_4)_2 + 5 H_2O$. Mit Barytwasser giebt die S. in der Kälte das Bariumsalz $BaC_8H_9O_4$ der *Säure* $COOH \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$, welches sehr unbeständig ist. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht das Bariumsalz $Ba(C_7H_{11}O_4)_2$, der *Säure*

$\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$. Die α -Äthyl- β -acetopropionsäure geht bei der Abscheidung aus ihrem Bariumsalz in das Laktone, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$, Kp. 217—221° über. Es ist in W. bei 100° und bei 0° leichter l., als bei den dazwischen liegenden Temperaturen.

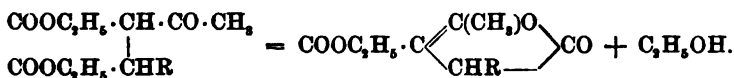
Durch Einw. von Jodkalium und A. auf α -Brompropionsäureäthylester und Erwärmung mit Natriumacetessigester entstand der β -Methylacetobernsteinsäureäthylester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Derselbe zersetzt sich bei der Dest. unter Abspaltung von $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$.

A. und geht hierbei, sowie bei der Verseifung mit HCl in die Methylketolaktonsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{COOH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)\text{O} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$ über. Die S. giebt mit Bariumcarbonat das Salz $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4)_2$. Durch Ätzbaryt wird es in der Kälte in das Salz $\text{BaC}_6\text{H}_7\text{O}_4$ der zweibasischen Säure $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4(\text{COOH})_2$ übergeführt, welches durch Bariumhydroxyd bei 100° in das Bariumsalz $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4)_2$ der einbasischen Säure $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{COOH}$ übergeht. Die einbasische Säure selbst, die α -Methyl- β -acetopropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$, ist nicht beständig, sondern geht sofort in das Laktone, $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CHCH}_3 \\ \text{C}(\text{CH}_3)\text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$, Kp. 210—214° über. Dieses Laktone ist in W. weit weniger l., als das aus α -Äthyl- β -acetopropions. erhaltene und ist wie dieses bei 0 und 100° leichter löslich, als bei den dazwischen liegenden Temperaturen.

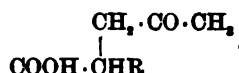
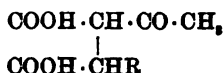
Aus α -Bromisovaleriansäureester und Natriumacetessigester wurde β -Isopropylacetobernsteinsäureäthylester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, dargestellt. Der Ester gab beim Erhitzen A. ab und ging bei der Verseifung mit Salzs. in Isopropylbernsteinsäure, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, über, F. 115—116°. Das Bariumsalz hat die Formel $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba}$. Es wird beim Kochen mit Barytwasser nur langsam Kohlensäure abgespalten. Die Prodd. der Behandlung mit Barytwasser konnten wegen eines Unfalles nicht weiter untersucht werden. Natriumacetessigester giebt mit Bromessigsäureester sehr schnell Acetobernsteinsäureäthylester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Kp. 260—270°.

Beim Kochen des Esters wird A. abgespalten. Die Ketolaktonsäure konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Ihr Bariumsalz hat die Formel $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4)_2$. Außerdem wurde das Bariumsalz einer zweibasischen Säure, $\text{BaC}_6\text{H}_7\text{O}_4$, und das Bariumsalz, $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4)_2$, der β -Acetylpropionsäure erhalten.

Die Einw. von Natriumacetessigester auf die bromhaltigen Ester erfolgt um so langsamer, je höher das Molekulargewicht des Esters ist. Die entstandenen Acetobernsteinsäureester werden durch Erwärmung um so langsamer in die Ketolaktonsäureester verwandelt, je höher ihr Molekulargewicht ist. Auch die Geschwindigkeit der Verseifung des Ketolaktonsäureesters mit Salzs. ist um so geringer, je höher das Molekulargewicht ist. Bei der Verseifung des β -Methylacetobernsteinsäureesters entsteht nur α -Methyl- β -acetopropions. und keine Methylbernsteins. Aus β -Äthylacetobernsteinsäureester entsteht hauptsächlich α -Äthyl- β -acetopropions. und nur eine kleine Menge Äthylbernsteins. Dagegen entsteht bei der Verseifung von β -Isopropylacetobernsteinsäureester hauptsächlich Isopropylbernsteins. und nur wenig α -Isopropyl- β -acetopropions. Aus Acetobernsteinsäureester selbst entsteht nur die Ketolaktonsäure. Die B. der Alkylderivate der Bernsteins. nimmt also, wenn Wasserstoff des Acetobernsteinsäureesters durch Alkyle ersetzt wird, mit steigendem Gewicht derselben zu. Die B. der Ketolaktonsäureester aus den Acetobernsteinsäureestern erfolgt nach dem Schema:



Die drei Bariumsalze leiten sich von den Säuren ab:

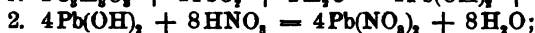
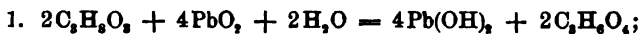


(J. Chem. Soc. London 1159—68. Novbr. 1897. Bristol. Univ. College.) BODLÄNDER.

Zinno, *Neue Methode der Glycerinsäuredarstellung*. In einer grossen Porzellanschale erhitzt man 200 g Glycerin, 200 g W. und 100 g Mennige unter beständigem Umrühren und tropfenweisem Zusatz von HNO_3 nicht über 100° . Nachdem alle Mennige entfärbt ist, filtriert man durch ein Warmfilter, wäscht den Rückstand mit h. W. nach, konz. das Filtrat im Dampfbad und behandelt den Rückstand unter Umrühren mit H_2SO_4 (D. 1,53) bis zum gelinden Überschuss zur Ausfällung des Pb. Alsdann filtriert man von PbSO_4 ab, versetzt das Filtrat mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg., bis kein Nd. mehr entsteht, filtriert vom Nd. ab und lässt das Filtrat in vacuo über H_2SO_4 verdunsten. Von etwa ausgeschiedenem $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ist abzufiltrieren.

Konstitution der Glycerinsäure: $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Bildungsgleichungen:

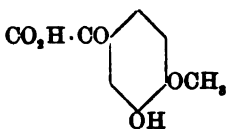


(Il Piria 1897. 65; Pharm. Centr.-H. 38. 780.)

HEFFELMANN.

L. Bouveault, *Phenolglyoxylsäuren*. Einfache Phenole und auch saure Ä. der mehratomigen Phenole, wie z. B. Guajakol, geben die Rk. mit Äthylloxalylchlorid u. AlCl_3 nicht. Vf. hat daher die OH-Gruppe durch Säureradikale besetzt, aber diese Säureester geben die Rk. auch nicht. Andere leicht verseifbare Alkyläther dieser Phenole, besonders die Pikryläther, reagieren dagegen mit Äthylloxalylchlorid. — Das *Pikrylphenol* wurde durch Behandeln von Kaliumphenolat mit Pikrylchlorid in alkoh. Lsg. dargestellt und in der gewohnten Weise behandelt. Man erhält ein Gemenge von Pikrylphenol und *Pikryl-p-oxyphenylglyoxylsäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, welcher beim Verseifen mit alkoh. KOH pikrinsaures Kalium u. p-oxyphenylglyoxylsaures Kalium liefert. Das Pikrat scheidet sich aus der alkoh. Lsg. fast ganz aus, der A. wird abdestilliert und der angesäuerte Rückstand mit Ä. extrahiert. Bei der Dest. im Vakuum verwandelt sich die *p-Oxyphenylglyoxylsäure* in ein Gemenge von p-Oxybenzoesä. u. p-Oxybenzaldehyd. Beim Behandeln der S. mit Dimethylanilin wird eine reichliche Menge *p-Oxybenzaldehyd* erhalten, welcher durch die Disulfidverb. gereinigt wird.

Äthylloxalylchlorid und Guajakolderivate. Die vorstehenden Versuche



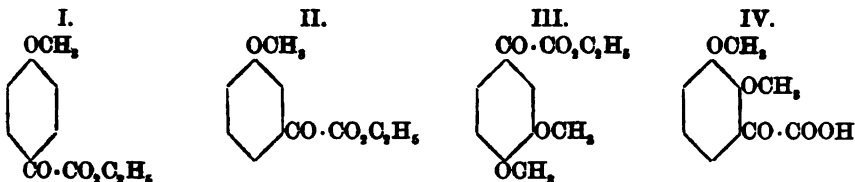
wurden mit verschiedenen Guajakolderivaten unternommen, um Vanilloylcarbons. und daraus Vanillin darzustellen. — o- und p-Nitrophenylguajakol und Methylendiguajakol reagierten nicht. Wurde in gleicher Weise wie mit Pikrylphenol gearbeitet, so wurde eine

isomere Vanilloylcarbonsäure von nebenstehender Formel erhalten, welche wl. in k. W., sl. in w. W. ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3].

17. 947—49. 20/11. 1897.) HESSE.

L. Bouveault, *Glyoxylsäuren u. Aldehyde aus Phenoläthern*. 1. Äthylloxalylchlorid und Anisol. Die beiden Prodd. reagieren in Ggw. von AlCl_3 sehr leicht aufeinander, es entsteht der *Anisolglyoxylsäureäthylester* oder *Anisoylcarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$, welcher ein Gemenge der beiden Isomeren von der Formel I. u. II. ist, $\text{Kp}_{20} 183^\circ$. Das erstere der beiden Isomeren ist in beträchtlich grösserem Anteil entstanden. Beim Verseifen entsteht ein Gemenge der entsprechenden SS.,

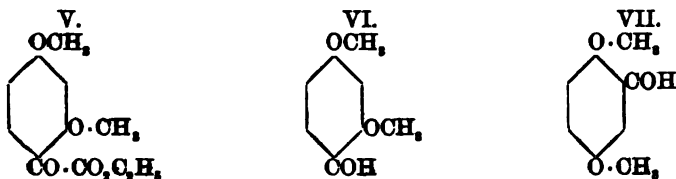
aus welchem die *p*-Methoxyphenylglyoxylsäure oder *p*-Anisoylcarbonsäure, $C_8H_8O_4$, leicht extrahiert werden kann, schöne Nadeln, welche bei 100° Krystallw. verlieren, wl. in sd. W., ll. in A. u. Ä. Die wasserfreie S. hat F. 93° . Diese S., welche schon durch Oxydation des Anethols dargestellt worden ist, wurde auf synthetischem Wege bis jetzt nicht erhalten. Sie verwandelt sich bei der trockenen Dest. hauptsächlich in Anis., daneben entsteht wenig Aldehyd. Letzterer wird aber bei der Anwendung



von Anilin ausschliesslich erhalten. — Die Ggw. der *m*-Anisoylglyoxylsäure wurde indirekt nachgewiesen. Die Mutterlaugen wurden in Hydrazonsä. verwandelt, diese geben durch Erhitzen CO_2 und Hydrazone. Durch Umkrystallisieren der letzteren wurde einerseits *Anisaldehydhydrazon*, goldgelbe Blättchen, F. $166-167^\circ$, andererseits *m*-Methoxybenzaldehydhydrazon, goldgelbe Blättchen, F. 152° , leichter l. als das Isomere, erhalten.

2. Äthylloxalylchlorid u. Veratrol. Der *Veratroylglyoxylsäureäthylester* (III.) entsteht leicht u. in guter Ausbeute. Er ist eine ziemlich zähe, farbl. Fl., $K_{p_{10}} 203^\circ$. Beim Ersatz des Äthylloxalylchlorids durch Amyloxalylchlorid wird *Veratroylcarbonsäureamylester*, $K_{p_{10}} 220-225^\circ$, erhalten. Beide Ester geben beim Verseifen *Veratroylcarbonsäure*, weisse Krystalle, F. $135-136^\circ$. Die isomere S. von der Formel IV. entsteht nicht bei dieser Rk.

Die Veratroylcarbons. wird beim Kochen mit Anilin leicht in das *Phenylimid* des *Veratrumaldehyds*, zähe, gelbe Fl., $K_{p_{10}} 235^\circ$, verwandelt, aus welchem mit verd. H_2SO_4 *Veratrumaldehyd* oder *Methylvanillin* erhalten wird, F. 43° , $K_{p_{10}} 154-155^\circ$, riecht sehr angenehm, aber weniger stark und anders als Vanillin. — Das *Hydrazon* des *Methylvanillins*, $(C_8H_{10}NO_3)_2$, gelbe Krystalle, F. 190° , wird durch Zersetzen des *Veratroylcarbonsäurehydrazons*, $(C_{10}H_{10}NO_4)_2 + H_2O$, F. 184° , unl. in W., erhalten.



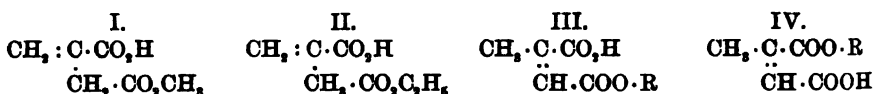
3. Äthylloxalylchlorid u. Dimethylresorcin. Aus diesen beiden Verbb. wird *Dimethylresorcinglyoxylsäureäthylester* (V.) erhalten. Wie beim Veratrol, so entsteht auch hier nur diese einzige Verb. Die entsprechende *Dimethylresorcinglyoxylsäure*, $C_{10}H_{10}O_6 + H_2O$, F. $65-70^\circ$, verliert das Krystallw. erst vollständig bei 100° im Vakuum. Aus Bzl. wird sie dann in schönen Krystallen, F. 108° , erhalten. Das durch Einw. von Anilin entstehende *Dimethylresorcyaldehydphenylimid*, $C_8H_8 \cdot (OCH_3)_2 \cdot CH=N \cdot C_6H_5$, gelbes Öl, $K_{p_{10}} 245^\circ$, giebt mit H_2SO_4 den *Dimethylresorcyaldehyd* (VI.), farblose Nadeln (aus wss. A.), F. 68° , $K_{p_{10}} 165^\circ$, ll. in Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAc., riecht sehr angenehm an Heliotrop erinnernd.

4. Äthylloxalylchlorid u. Dimethylhydrochinon. Die Glyoxyls. und der Ester wurden nicht isoliert, sondern direkt in das Phenylimid und dann in den *p*-Dimethoxybenzaldehyd (*Dimethylgentisinaldehyd*) (VII.), farblose Nadeln, F. 51° ,

Kp₁₀. 146°, ll. in neutralen Lösungsmitteln, verwandelt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 943—47. 20/11. 1897.)
HESSE.

L. T. C. Schey, *Einige Derivate der Äthylmalonsäure*. Vf. behandelt eine absol. alkoh. Lsg. von Malonsäureester mit Natrium und Jodäthyl, wobei ein Gemenge der Ester der Malons., Äthylmalons. und Diäthylmalons. entsteht. Zur Gewinnung der Äthylmalons. führt entweder wiederholte fraktionierte Dest. oder aber Verseifung mit wss. Kali, da der Ester der Diäthylmalons. im Gegensatz zu den beiden anderen Estern erst von alkoh. Kali angegriffen wird. Durch dreitägige Einw. von salzsaurem Methylamin auf den Äthylmalonsäureäthylester erhielt Vf. das *Dimethylamid a-b der Äthylmalonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CONHCH}_3 \\ \text{CONHCH}_3 \end{smallmatrix}$, F. 177°, und beim Durchleiten eines Stromes von trockenem Dimethylamin durch eine äth. Lsg. des Chlorids der Äthylmalons., Kp₁₅. 62°, das *Tetramethylamid der Äthylmalonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CON}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CON}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$, F. 76,5°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 16. 356—60. 1/12. 1897. Organ.-chem. Labor. der Univ. Leyden.)
ROTH.

R. Anschütz und J. Drugman, *Darstellung von Dicarbonestersäuren*. Vf. machen darauf aufmerksam, daß für den Nachweis der Esterbildung das neue Verf. von E. FISCHER u. SPIERER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 3252; C. 96. I. 429), für die Esterdarstellung die ältere Methode (Sättigen der alkoh. Lsg. der S. mit HCl) vorteilhafter ist, welche, wie ANSCHÜTZ früher gefunden hat, in manchen Fällen durch unmittelbare Destillation des Rohesters unter stark vermindertem Druck gleichzeitig die Trennung der neutralen und der sauren Ester gestattet. — *Itakon-säure* liefert bei kurzem Erhitzen mit 1/2 % iger methyl- oder äthylalkoh. Salzs. neben den neutralen Estern auch die sauren: *Itacon-α-methylestersäure* (I). Krystalle aus CH₃·OH; F. 67°; Kp₁₅. 149°. — *Itakon-α-äthylestersäure* (II). F. 45°; Kp₁₅. 153°. — Die gleichen Ester entstehen durch Addition der Alkohole an Itakonsäureanhydrid. — *Fumaräthylestersäure*, HOOC·CH:CH·COOC₂H₅ (LAUBENHEIMER, LIEBIG's Ann. 164. 297; C. 72. 773; SHIELDS, J. Chem. Soc. London 59. 738; C. 91. II. 845) läßt sich ebenfalls leicht nach ersterem Verf. darstellen; F. 66°; Kp₁₅. 147°. — Die *Mesaconsäure* liefert auf dem gleichen Wege die α-Äthylestersäuren, (III), die β-Ester (IV) dagegen

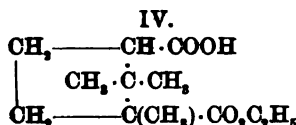
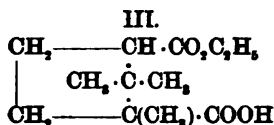


bei halbseitiger Verseifung der neutralen Ester. α-*Methylestersäure*. F. 36°; Kp₁₅. 145°. — α-*Äthylestersäure*, F. 42°; Kp₁₅. 150°. — *Methylestersäure*, F. 61—62°. — β-*Äthylestersäure*, F. 67—68°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2649—52. 22/11. [11/11.] 1897. Chemisches Institut d. Universität Bonn.)
STELZNER.

Richard Anschütz, *Über eine Gesetzmäßigkeit bei der Esterbildung unsymmetrischer aliphatischer Dicarbonsäuren*. Die im voranst. Ref. beschriebene, durch kurzes Erhitzen von Mesaconsäure mit 1/2 % iger alkoh. Salzs. erhaltene *Mesacon-α-äthylestersäure* muß die Konstitution I. besitzen, da die isomere, durch halbseitige Verseifung des Mesaconsäurediäthylesters gewonnene β-Estersäure bereits von CLOËZ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 3. 602; C. 90. I. 798) aus Methylacetessigester durch Einführung von 2 Atomen Br und anhaltendes Kochen mit BaCO₃ + H₂O synthet-

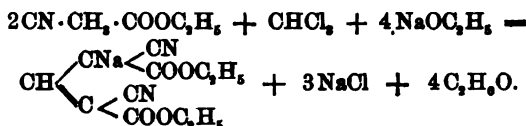


tisiert wurde, ein Weg, der ihr die Formel II. zuweist. — Vf. schließt hieraus, daß bei der Esterifizierung einer unsymm. Dicarbonsäure mit A. und HCl in das mit einem tertiären C-Atom verbundene Carboxyl ein Alkyl leichter eingeführt wird, als in das mit einem quaternären C-Atom vereinigte Carboxyl. — Überträgt man diese Gesetzmäßigkeit auf die Itakonsäure, so ergeben sich für deren Alkylestersäuren die im voranstehenden Ref. angenommenen Formeln, wendet man sie auf Camphersäure

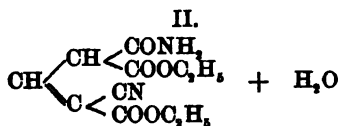
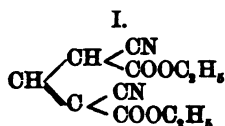


an, so ergeben sich, in Übereinstimmung mit der Anschauung von BREDT (Chem. Ztg. 30. 843) für die *Orthocampheräthylestersäure* (α -Estersäure) und *Allocampheräthylestersäure* (β -Estersäure) die Formeln III. und IV. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2852—54. 22/11. [Oktbr.] 1897. Chem. Lab. d. Univers. Bonn.) STELZNER.

G. Errera, *Derivate der Glutakonsäure*. Da der Cyanessigester in seinem Verhalten viel Ähnlichkeit mit dem Malonsäureester zeigt, versucht Vf., denselben einer Kondensation mit Chlf. zu unterwerfen, analog der von CONRAD und GUTHZET beobachteten Kondensation zwischen Malonsäureester und Chlf. Die Rk. verläuft in der That bei schwachem Erwärmen in absol. alkoh. Lsg. in dem gewünschten Sinne nach der Gleichung:

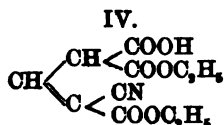
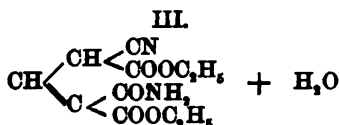


Hierbei entsteht neben Kochsalz und A. der *Natrium- α, γ -dicyan-glutakonsäureester*, wl. in W., welcher aus A. oder W. mit Krystallalkohol oder mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisiert, bei 265° unter Zers. schm. und in die Calciumverbindung $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_6)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ übergeführt werden kann. Wird die Natriumverb. in w. wss. Lsg. mit HCl versetzt, so entsteht der freie α, γ -Dicyan-glutakonsäurediäthylester (Formel I), goldgelbe Blättchen aus Bzl., F. 178—179°. Beim Kochen mit A. geht die letztgenannte Verb. in eine weißse neue Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ über, welche auch bei 160° kein W. verliert und aus Eg. oder sd. W. krystallisiert werden kann. Die Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ ist entstanden durch Addition von 2 H_2O ; aus ihrem Verhalten geht indessen hervor, daß nicht beide Cyangruppen in die Gruppe $\cdot\text{CONH}_2$ übergeführt sein können, sondern nur eine. Da die Stelle, an welcher das zweite Mol. W. aufgenommen worden ist, nicht feststeht, so ist eine endgültige Formel auch noch nicht aufzustellen, und Vf. diskutiert einstweilen die Formeln II. u. III.

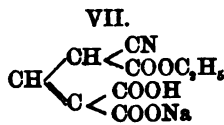
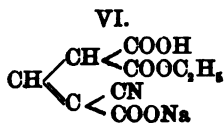
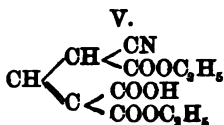


für die Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$, wobei die Formel II. für die wahrscheinlichere gehalten und der weiteren Arbeit zu Grunde gelegt wird. Löst man die Verb. II. oder III. in konz. H_2SO_4 , so entwickeln sich merkliche Wärmemengen, NH_3 wird abgespalten, und aus der Lsg. kann durch W. der α, γ -Cyan-carboxyl-glutakonsäurediäthylester (IV. oder V.), Krystalle aus A., W. oder Bzl., F. 191°, gefällt werden. Das Natrium-

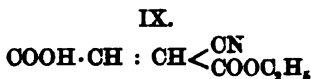
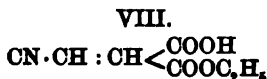
salz dieser S., $C_{11}H_{11}NO_6Na + 2H_2O$, erhält man auch, wenn man die Verbindung $C_{11}H_{11}N_2O_6$ mit 1 Mol. NaOH bis zum Aufhören der NH_2 -Entw. erhitzt. Wird dieses Natriumsalz mit 1 Mol. NaOH oder die Verb. II. oder III. $C_{11}H_{11}N_2O_6$ mit 2 NaOH erhitzt, so entsteht ein Dinatriumsalz, aus welchem Essigs. oder HCl nur



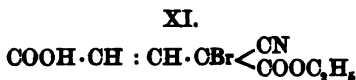
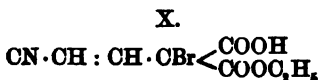
ein Natriumatom herausnehmen unter B. des *Mononatrium- α, γ -cyanocarboxylglutakonsäuremonoäthylesters* (VI. oder VII.), wl. in A. und k. W. Diese Mononatriumverb. wird durch Lösen in konz. H_2SO_4 und Fällen mit W. in die zugehörige freie Säure verwandelt. Die letztere S. ist nicht näher untersucht worden, da sie schon beim



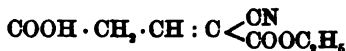
Kochen mit W. CO_2 verliert und in *α, γ -Cyanocarboxylvinylelessigsäuremonoäthylester* (VIII. oder IX.), Nadelchen aus A., prismatische Krystalle aus Bzl., F. 179° , übergeht. Das Natriumsalz der S. VIII. oder IX. bildet ein krystallines Pulver. Brom addiert der *α, γ -Cyanocarboxylvinylelessigsäureäthylester* (VIII. oder IX.) trotz seiner



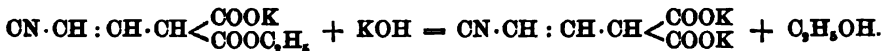
Doppelbindung nicht, wird vielmehr sofort von Brom substituiert unter Bildung von *α -Brom- α, γ -cyanocarboxylvinylelessigsäureäthylester* (X. oder XI.), weisse Nadeln aus A. Diese Rk. ist es, welche einen Rückschluß auf die Formel der oben erwähnten Verb. $C_{11}H_{11}N_2O_6$ erlaubt. Wäre diese Formel nicht dem Bilde II., sondern dem Bilde III. entsprechend zu schreiben, so wäre dem Cyanocarboxylvinylelessigsäure-



ester nicht eine der Formeln VIII. oder IX., sondern die Formel:



zuzuschreiben, bei welcher die leichte Substituierbarkeit durch Brom nicht erklärlich wäre. Kocht man endlich den *α, γ -Cyanocarboxylvinylelessigsäureäthylester* mit mehr als 1 Mol. KOH, so entsteht ein II. Dikaliumsalz:



Dieses Dikaliumsalz wird durch HCl zerlegt, aber die dabei abgespaltene S. ist unbeständig und wird schon durch sd. W. unter Abspaltung von CO_2 zerlegt:



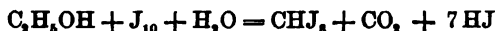
wobei γ -Cyanvinylessigsäure, prismatische Krystalle, F. 185—195°, entsteht. Wäre die Ausgangsverb. $C_{11}H_{12}N_2O_6$ nach Formel III. konstituiert, so müßte statt der letztgenannten S. die γ -Cyankrotonsäure, $CN \cdot CH_2 \cdot OH : CH \cdot COOH$, entstehen. Vf. behält sich vor, mehr Material von der letzterwähnten Verb. zu beschaffen, und damit eine definitive Entscheidung zwischen den beiden aufgestellten Formeln zu treffen. (Gaz. chim. ital. 27. II. 393—412. 30/11. [27/7.] 1897. Messina. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Henry J. Horstman Fenton, *Eigenschaften u. Beziehungen der Dihydroxyweinsäure*. Die freie Dihydroxyweinsäure kann leicht durch die Oxydation von Dihydroxymaleinsäure in Ggw. von W. rein dargestellt werden. Die Ausbeute ist 70% der theoretischen. Die trockene S. verliert bei 90° kein W. In wss. Lag. erhitzt, zers. sich die S. in Kohlendioxyd und Tartronsäure. Letztere S. kann durch diese Rk. in 97% der theoretischen Ausbeute gewonnen werden. Bei 0° verhält sich die Dihydroxyweinsäure gegen Alkalien als zweibasische S. Bei gewöhnlicher Temperatur aber müssen mehr als zwei Äquivalente Alkali zugesetzt werden, damit die Lag. gegen Phenolphthalein neutral reagiert. Dies liegt daran, daß die entstandenen Dihydroxytartrate teilweise in Carbonate und Tartronate gespalten werden. Durch geeignete Reduktionsmittel wird Dihydroxyweinsäure zu Dihydroxymaleinsäure oder zu ihrer Isomeren reduziert. Zink in der berechneten Menge angewandt, führt in Ggw. verd. S. die Verb. in die β -Form über. Bromwasserstoff dagegen verwandelt die S. in die α -Form, die Dihydroxymaleinsäure, unter Entbindung von freiem Brom. Die Rk.



ist umkehrbar, und das Verhältnis der reduzierten S. in dem Ausgangsmaterial ist von den Mengen der reagierenden Stoffe und von der Temperatur abhängig. (Proceedings Chem. Soc. 1896/1897. Nr. 184. 224—25. [18/11. 1897.]) BODLÄNDER.

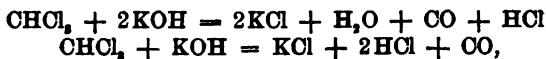
F. Foerster und W. Meves, *Über die Herstellung von Jodoform auf elektrolytischem Wege*. Nach einem Patente der SCHERING'schen Fabrik soll man Jodoform durch Elektrolyse einer von CO_2 durchströmten alkoh. Jodkaliumlag. gewinnen. Verss., die auf Veranlassung der Vf. angestellt worden sind, ergaben, daß es zweckmäßig ist, dem Elektrolyten von vorn herein reichliche Mengen kohlen. Alkalien zuzusetzen und bei einer Temperatur von 60—67° zu arbeiten. Als geeignet erwies sich eine Lag. von 100 g W., 5 g Soda, 16 g Jodkalium und 10 g A. und war es, entsprechend den Patentangaben, nötig, zur Erzielung guter Ausbeuten einen nicht allzu schwachen CO_2 -Strom einzuleiten. Inzwischen sind ELBS und HERZ (Z. f. Elektrochemie 4. 113; C. 97. II. 695) zu ähnlichen Resultaten gelangt, doch erklären sie das Einleiten von CO_2 für unnötig. Zur Aufklärung des letzteren Punktes haben die Vf. erneute Verss. angestellt, deren Ergebnisse die folgenden sind: Die Differenz erklärt sich aus einer Verschiedenheit der Versuchsanordnung. Während ELBS und HERZ die Anode durch eine poröse Thonzelle vom Kathodenraum abschließen, beschränken sich die Vf. darauf, die Kathode mit Pergamentpapier zu umhüllen. Bei Anwendung einer Thonzelle reicht die in die letztere dringende Menge an Alkalihydrat im Anfang des Vers. nicht aus, um die entstehende Säuremenge zu sättigen, und man muß, wie die Vf. auch angeben, dauernd Soda zufügen, um der Anodenfl. eine gewisse geringe Alkalität zu bewahren; ein Einleiten von CO_2 ist daher hier zwecklos. Läßt man aber die Zelle fort, so kann sich das an der Kathode auftretende Alkali ungehindert mit der Anodenfl. mischen. Wie die für die Jodoformb. wahrscheinlichste Gleichung:



zeigt, treten für 10 Äquivalente Jod nur 9 Äquivalente S. auf. Da den 10 Jodäquivalenten aber 10 Alkaliäquivalente an der Kathode entsprechen, so muß freies

Alkali auftreten und, da sein Überschuss schädlich ist, mit CO₂ abgesättigt werden. Vf. empfehlen die Anwendung der Pergamentumhüllung, da dieselbe sehr haltbar ist, und den Widerstand der Zersetzungszelle nur unerheblich erhöht, so daß man gegenüber der Thonzelle mit viel geringeren Spannungen auskommt. Durch besondere Verss. wird noch bewiesen, daß tatsächlich freies Alkali, im Gegensatz zu Alkalicarbonat, der Jodoformb. hinderlich ist. Schließlich werden noch Verss. darüber gemacht, ob sich die angegebene Arbeitsweise zur kontinuierlichen Erzeugung von Jodoform eignet. Nach den Angaben der Vf. dürfte es gelingen, etwa 80 % der angewendeten Jodkaliummenge in Jodoform zu verwandeln, wenn man anfangs den Jodkaliumgehalt der Lsg. konstant hält, von einem geeigneten Zeitpunkte an aber nur den Rest des Salzes soweit thunlich in Jodoform umwandelt. Die Ausnutzung der letzten Anteile an Jodkalium erfolgt nur unter großem Aufwand an elektrischer Energie und ist nicht ratsam. Verss. über die Aufarbeitung dieser Reste sind noch nicht angestellt worden. (Z. f. Elektrochemie 4. 268—72. 5/12. [31/10.] 1897; J. pr. Ch. 56. 353—63. Dresden. Anorg.-chem. Lab. d. Kgl. Sächs. Techn. Hochsch.)
POSNER.

A. Desgrez, Über die Zersetzung von Chloroform, Bromoform und Chloral durch wässriges Kali. Versetzt man 50 g Chlf. mit 400 g H₂O und 50 g KOH, so wird nach den Gleichungen:



das *Chloroform* zers. Das entstehende CO wurde durch seine Flamme, durch Verb. mit Kupferchlorür u. durch Oxydation zu CO₂ charakterisiert. Durch Einw. des Sonnenlichtes wird die Rk. beschleunigt, durch Dunkelheit vermindert. Durch mäßige Wärme wird die Rk. gleichfalls befördert. — Methyl- und Phenylchloroform zeigen diese Rk. nicht, ebenso Methylenchlorid und COCl₂ nicht. Bromoform zers. sich in gleicher Weise, aber wegen der geringeren Löslichkeit langsamer. Das in W. unl. Jodoform wird nicht zers. — *Chloral* zeigt dieselbe Rk. aber noch schneller als Chlf. Die bei der ersten Phase der Zersetzung (Umwandlung in Chlf. u. Formiat) entstehende Wärme bewirkt, daß die Einw. der KOH lebhafter verläuft. Alkalicarbonat und -dicarbonat bewirken eine ähnliche Zersetzung nicht, NH₃ ist ebenfalls in der Kälte ohne Einw. Beim Erhitzen mit W. auf 200—225° (Rohr) wird Chlf. nach ANDRÉ unter B. von CO zersetzt.

Die zum toxikologischen Nachweis des Chlf. angewandten Rkk., sei es durch Auffangen des durch Zersetzung des Chlf. entstehenden Cl und HCl in Silbernitratlsg., sei es durch die B. eines Carbylamins, sind nicht charakteristisch, da andere Cl-Verbb. die erste Rk. und Jodoform die zweite Rk. zeigen. Die B. von 60 ccm CO gestattet den Nachweis von 1 g Chlf. in 400 g W. Vielleicht könnte die Toxikologie von dieser Rk. Gebrauch machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 780 bis 782. [15/11.* 1897.])
HESSE.

J. W. Mallet, Notiz über einen bemerkenswerten Fall schneller Polymerisation von Chloral. Eine zugeschmolzene Flasche mit flüssigem, wasserfreiem Chloral, die mehrere Jahre lang aufbewahrt und nur bei einzelnen Vorlesungen herumgereicht worden war, war in der Nacht nach einer solchen Vorlesung bei ruhigem Stehen plötzlich gesprungen und das gesamte, in einem Umkreis von 1/2 m herumgeschleuderte Chloral war in festes Metachloral übergegangen. Das flüssige Chloral hatte am Boden nur einige Flocken des Metachlorals enthalten. Es muß die Wärmeentwicklung bei der plötzlichen Umwandlung des flüssigen Chlorals in festes Metachloral so groß gewesen sein, daß der Dampfdruck des Chlorals so heftig stieg, daß die Flasche, deren Stücke weit herumgeworfen wurden, zerbarst. Zu beachten

ist, daß die Dampfspannung des Chlorals nicht größer ist als die des W. (Amer. Chem. J. 19. 809—10. Novbr. 1897. Univ. of Virginia.)

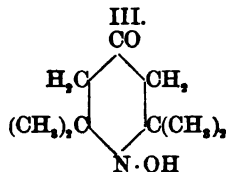
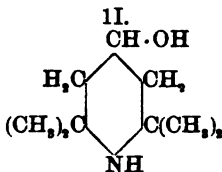
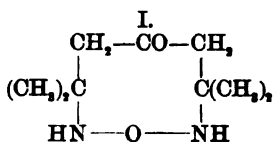
BODLÄNDER.

Marcel Delépine, *Einwirkung des Sauerstoffes auf gelösten Formaldehyd*. Bei gewöhnlicher Temperatur ist O auf eine wss. Formaldehydsg. ohne Einw., beim Erhitzen auf 200° verschwindet dagegen der gesamte in den Röhren vorhandene O. Vf. hat diese Oxydation eingehender untersucht. Die Ggw. von KOH in der Formaldehydsg. ruft in der Kälte die Oxydation nicht hervor, trotz der großen Wärmeentwicklung, welche der B. eines Formiats oder Carbonats entsprechen würde. — Bei 64-stündigem Erhitzen einer 30%igen Formaldehydsg. mit der in einem geschlossenen Kolben von 250 ccm Inhalt vorhandenen Luftmenge auf 100°, wird ebenfalls kein O absorbiert. Setzt man dagegen Platinschwamm hinzu, so wird bei gewöhnlicher Temperatur eine totale Oxydation, eine vollständige Verbrennung des gel. Formaldehyds zu CO₂ bewirkt. Ameisens. entsteht dabei nicht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 938—40. 20/11. 1897.)

HESSE.

C. Harries und Fritz Lehmann, *Über Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 231; C. 97. I. 460). An das Phoron (CH₃)₂C:OH.CO.CH:CH(CH₃)₂ nur 1 Mol. Hydroxylamin anzulagern, etwa unter B. einer Verb. (CH₃)₂C[NH.OH].CH₂.CO.OH:CH(CH₃)₂, gelang nicht; stets wurde das *Triacetondihydroxylamin*, (CH₃)₂C[NH.OH].CH₂.CO.CH₂.C[NH.OH].C(CH₃)₂, bzw. dessen Anhydrid erhalten. Erstere Substanz, die man am besten in Form ihres Oxalates abscheidet, gewinnt man in einer Ausbeute von 60—70%, wie folgt: Zu einer Lsg. von 50 g Phoron in 100 ccm CH₃.OH fügt man unter guter Kühlung 2 Mol. in Holzgeist gel. freies NH₄.OH und läßt die Mischung 3—4 Tage stehen; alsdann scheidet man durch absoluten Ä. das von der Darst. des freien Hydroxylamins (aus dem Chlorhydrat + CH₃.ONa) her noch in Methylalkohol gel. NaCl ab und giebt zum Filtrat 33 g wasserfreier, in absol. Ä. gelöster Oxalsäure. Das ausfallende *Triacetondihydroxylaminoxalat*, C₈H₂₀N₂O₈.C₂H₂O₄, krystallisiert man aus verd. A. um, wodurch man es in Form kleiner Prismen erhält, die unter Aufschäumen bei 165° schm. Übergießt man dieses Salz mit wenig W. und fügt dann verd. Salzs. bis zur Lsg. hinzu, so scheidet sich beim Übersättigen mit K₂CO₃ unter Kühlung die freie Base ab, die man in Ä. aufnimmt. Farbloser Sirup; Kp₁₀ 135°; siedet in kleinen Mengen auch bei gewöhnlichem Druck unzers.; sl. in A., Ä., PAe., Bzl.; ll. in W.; reduziert FEHLING'sche Lsg. auch schon in der Kälte stark; bleibt beim Kochen mit W. unverändert (Unterschied von *Triacetondiamin*, vgl. unten). — Chlorhydrat. Tafelförmige Blättchen aus abs. A.-Ä.; fängt bei 116° unter Zers. zu schm. an und schäumt bei 130° auf; sl. in W., A.; unl. in Ä.; hygroskopisch; geht beim mehrstündigen Kochen seiner wss. Lsg. in salzs. *Triacetondihydroxylaminanhydrid* (I) über, das man jedoch vorteilhafter darstellt, indem man die mit einigen ccm konz. NaOH versetzte Lsg. von Phoron und 2 Mol. freiem Hydroxylamin so lange (etwa 10 Stunden) am Rückflußkühler kochen läßt, bis sie FEHLING'sche Lsg. nicht mehr reduziert. Brom- und Jodhydrat des Anhydrids bilden sternförmig gelagerte Blättchen. — Oxalat. Seidenweiche Nadeln. — Au-Salz. Flimmernde Blättchen. — Pt-Salz. Strahlenförmige Prismen. — *Diminosotriacetondihydroxylamin*, (CH₃)₂C[N(NO).OH].CH₂.CO.CH₂.C[N(NO).OH]:(CH₃)₂, wird aus salz. *Triacetondihydroxylamin* und NaNO₂ als grünes Öl erhalten, das zu blättrigen, sehr zersetzlichen Krystallen erstarrt, FEHLING'sche Lsg. nicht reduziert, die LIEBERMANN'sche Rk. nicht zeigt und durch NaOH zers. wird. — Die Reduktion des *Triacetondihydroxylaminanhydrids* mit Zn + HCl ergibt das schon von HEINTZ (LIEBIG's Ann. 203. 336; C. 80. 812) auf anderem Wege erhaltene *Triacetondiamin*, (CH₃)₂C(NH₂).CH₂.CO.CH₂.C(NH₂):(CH₃)₂, von welchem Vf. noch folgende Salze beschreiben: Chlorhydrat. C₈H₂₀N₂O.2HCl. Krystalle aus abs. A.-Ä. — ZnCl₂-Doppelsalz, (C₈H₂₀N₂O.2HCl).ZnCl₂.

Flächenreiche, große Tafeln aus W., die bei 110° wasserfrei werden und sich bei 208° zers., unl. in A., Ä. — Oxalat, $C_6H_{10}N_2O_2 \cdot 2C_2H_2O_4$. Nadelchen aus A.; F. 180° unter Aufschäumen; wl. in W., k. A.; unl. in Ä., PAe. — Reduziert man dagegen das Triacetondihydroxylamin oder sein Anhydrid mit Na-Amalgam in verd. schwefels. Lsg., so nimmt auch die CO-Gruppe 2H auf, und man erhält das *Triacetonalkadiamin*, $(CH_3)_2C(NH_2)CH_2CH(OH)CH_2C(NH_2)(OH)_2$. Rhombische Prismen aus Ä.; F. 98–99°; Kp. 205–210°; ll. in W., A., schwerer l. in k. A., PAe.; liefs sich nicht durch Abspaltung von NH_3 in Triacetonalkamin (II) überführen. — *Triacetonhydroxylamin* (III) erhält man in einer Ausbeute von 10%, wenn man 100 g Phoron mit



einer aus 50 g salzs. Hydroxylamin und 33 g Na in CH_3OH hergestelltem methylalkohol. NH_2OH -Lsg., die demgemäß noch 1 Mol. CH_3ONa enthält, einige Tage stehen lässt, bis die Fl. FEHLING'sche Lsg. in der Kälte nur noch sehr schwach reduziert. Blättchen (vgl. l. c.). — Jodhydrat, $C_6H_{11}NO_3 \cdot HJ$. Gelbliche Prismen aus A., Ä.; bräunt sich bei 170°, schm. bei 180°; ll. in W., A., Methylalkohol, Bzl.; unl. in Ä. — Pt- und Au-Salz sind ll. — Oxalat. Prismen, F. 85°; sl. W., A. unl. in Ä. — Benzoylverb. $C_6H_5NO_2(COC_6H_5)$, durch Aufkochen der Base mit C_6H_5COCl . Büschelförmige Nadeln aus PAe.; F. 117°; l. in W., A., Ä., k. PAe., Lg. — Die Base, welche sich bei der physiologischen Untersuchung als ein rückenmarklähmendes Nervengift erwies, wird von Na-Amalgam in saurer Lsg. nicht zu Triacetonalkamin, wie man erwarten durfte, sondern zu einer wahrscheinlich $C_6H_{11}NO_2$ zusammengesetzten Base reduziert. Blättrige Krystalle, F. 56–57°; Kp. 225–235°. — Au-Salz, $C_6H_{11}NO_3 \cdot HAuCl_4$. Goldglänzende Prismen; ll. in A., Ä., schwerer in W.

Das *Mesityloxyd*, $(CH_3)_3C:CH.CO.CH_3$, reagiert mit Hydroxylamin (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 233. 460; C. 97. I. 460. 636), je nach den Versuchsbedingungen, unter B. dreier verschiedener Monohydroxylaminderivate, worüber noch berichtet werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2726–37. 22/11. [1/11.] 1897. I. Chem. Institut d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

Camille Vincent und Delachanal, *Biologische Darstellung von Lävulose aus Mannit*. Vf. haben die Oxydation des Mannits zu Lävulose mittels des Sorboseferments (BERTEAND) bewirkt. Als künstliches Kulturmedium wurde eine 0,5%ige, mit passenden Mineralstoffen versetzte Peptonlg., in welcher 3% Mannit aufgelöst wurden, benutzt. Nach dem Sterilisieren unter Luftabschluss entwickelte das Ferment sich bei 30° sehr schnell, es entstand an der Oberfläche eine weißse, dichte, gelatinöse Schicht, welche allmählich die gesamte Fl. erfüllte. Die abgepresste Fl. wurde mit Bleiacetat und das Filtrat des Nd. mit H_2S behandelt, dann die abfiltrierte Lsg. bis zur Sirupkonsistenz im Vakuum eingedampft. Dabei schieden sich einige Mannitkrystalle aus. Durch Behandeln mit viel A. wurde der Mannit entfernt; die alkoh. Lsg. enthielt dann reichliche Mengen eines reduzierenden Zuckers. Das Drehungsvermögen war -95° . Es wurde daraus durch Einw. von Kalk und Zersetzen des entstehenden Calciumlävulosats mit Oxals. eine reine Lsg. von Lävulose erhalten. Dieselbe enthielt bei 18° 3,6% Zucker, zeigte ein Drehungsvermögen von $-6,43^\circ$. Das hieraus berechnete Drehungsvermögen von $-100,39^\circ$ bei 0° ist dem Drehungsvermögen der reinen Lävulose ($-101,23^\circ$ bei 0°) sehr nahe. Die

unter dem Einfluß des Sorboseferments erfolgte Oxydation des Mannits, verläuft also nach der Gleichung: $C_6H_{14}O_6 + O = C_6H_{12}O_6 + H_2O$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 716—17. [8/11.* 1897]. HESSE.

Alberda van Ekenstein, *Über die Carubiose und die d-Mannose*. Die von EFFRONT (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 309; C. 97. II. 574) beschriebene Carubiose zeigt ähnliche Eigenschaften wie die vom Vf. gewonnene d-Mannose (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 15. 221; C. 96. II. 703). Vf. hat daher das Carubin nach den Angaben von EFFRONT aus Ceratonia siliqua isoliert und mit verd. SS. behandelt. Dabei wurde d-Mannose mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten. ($[\alpha]_D = +14,25^\circ$) EFFRONT konstatierte bei dem von ihm dargestellten Sirup ein höheres Drehungsvermögen. Wahrscheinlich bestand dieser Sirup teilweise aus Zwischenprodd., welche bei der unvollständigen Saccharifizierung entstanden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich darunter und auch in den durch Einw. des Enzyms auf Carubin entstehenden Prodd. eine bisher noch unbekannte Bihexose befindet, welche aus zwei Mannosen besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 719. [8/11.* 1897.] Amsterdam, Staats-Labor.) HESSE.

H. von Feilitzen und B. Tollens, *Über den Gehalt des Torfes an Pentosanen oder furfurolgebenden Stoffen und an anderen Kohlehydraten*. (Zu dieser und den 2 folgenden Abhdl. vgl. Dissert. von v. FEILITZEN, Göttingen 1897, u. J. Landw. 1898, Heft 1.). — *Pentosane*, d. h. Stoffe der Zus. $C_5H_8O_4$, die bei der Hydrolyse Pentosen, $C_5H_{10}O_5$, liefern, sind allgemein in der Pflanzenwelt verbreitet; bei der Destillation mit Salzsäure (D. 1,06) ergeben sie, wie auch Pentosen, Glucurons., Oxycellulose und einige andere Stoffe, *Furfurol*; sie finden sich speziell, neben den sogen. *Ligninstoffen*, in verholzten Zellen und kommen auch noch, da sie sehr wenig zers. zu sein scheinen, im *Humus* und im *Torf* vor. Über den Gehalt des letzteren an Pentosanen vgl. die Tabelle auf S. 2573 des Originals, aus der sich im allgemeinen ergibt, daß der Reichtum der einzelnen Schichten nach der Tiefe zu ungefähr in gleichem Maße an C zu-, an Pentosanen abnimmt. — In gleicher Weise vermindert sich auch in der unteren Schichten der Gehalt des Torfes an *Cellulose*. — *Hydrolisierbare Kohlehydrate* wurden durch 1½-stündiges Erhitzen verschiedener Torfproben mit 1%iger Schwefelsäure im Autoclaven auf 130—135° nachgewiesen; erhalten wurden *Mannose*, *Galactose*, *Lävulose* und *Pentosen*. — Der Torf besteht also aus Humin- und Ligninstoffen, Cellulose, den Polysacchariden Mannan, Galactan, Lävulan und Pentosan. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2571—76. 22/11. [25/10.] 1897.) STELZNER.

H. von Feilitzen und B. Tollens, *Gärungsversuche mit Torf*. Verss., aus Torf durch Aufschließung mit Schwefelsäure und Vergärung der so entstandenen Glykosen mit Hefe Alkohol zu bereiten, sind schon vielfach gemacht worden (vgl. die Zusammenstellung der Literatur in der Dissert. von v. FEILITZEN, Göttingen, 1897); die erzielte Ausbeute betrug nur ca. 6 Liter A. aus 100 kg trockenem Torf, während 100 kg Stärke etwa die 10-fache Menge ergeben. — Die Ursache, daß man nur etwa 28% der Menge A. erhält, die man aus den durch die FEHLING'sche Lsg. angezeigten, im Torf vorhandenen Glucosen erwarten sollte, ist die, daß die reichlich auftretenden Pentosane (vgl. das voranstehende Ref.) der Alkoholgärung nicht fähig sind. — Die Frage, ob die *Fabrikation von Alkohol aus Torf* einmal ein technisch wertvolles Verf. werden wird, lassen Vf. noch offen, weisen aber darauf hin, daß als Material für diesen Zweck nur die oberen, noch am wenigsten zers. Torfschichten, die am meisten A. liefern, in Betracht kommen können. — Die Angabe von CROSS und BEVAN (Journ. of the Federated Institutes of Brewing 3. Nr. 1. Jan. 1897), daß *Furfuroide aus der Biertreber*, die zum großen Teil wirkliche Pentosane sind und deshalb nicht gärfähig sein sollten, doch durch Hefe teilweise zers. werden, erklärt sich vielleicht

so, daß es sich hier nicht um alkoholische Gärung handelt: denn ähnliche Verss., die im agrikulturchemischen Laboratorium zu Göttingen mit Biertrebern und *Jute* von SCHÖNE angestellt wurden, ergaben zwar ebenfalls teilweise Zers. der Pentosane, jedoch unter B. von SS. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2577—81. 22/11. [25/10.] 1897.)

STELZNER.

H. von Feilitzen u. B. Tollens, *Über die angebliche Huminbildung aus Zucker durch Oxydation mit Kaliumpermanganat*. Die von BENNI (Dissert., Gießen, 1896; Z. Naturw. **69**.) gemachte Angabe, daß bei der Oxydation von mälsig konz. Zuckerlsgg. mit verd. neutraler KMnO_4 -Lsg. *Humin*, mit schwach alkal. KMnO_4 -Lsg. *Huminsäure* entstehe, ist vollkommen falsch. Die von BENNI erhaltenen „dunkelbraunen Flocken“, die sich in Salzsäure „unter Rückverwandlung der Huminsäure“ in Zucker“ lösten, sind nichts anderes als mit etwas organ. Substanz u. Kaliumsalzen verunreinigte Mn-Oxyde gewesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2581—84. 22/11. [25/10.] 1897.)

STELZNER.

M. Frischmuth, *Untersuchungen über das Gummi aus Ammoniacum*. (Schluß von Pharm. Z. für Rußland **36**. 603; C. **97**. II. 1078.) Der bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 sich bildende dritte Zucker ist wahrscheinlich Mannose. Daneben entsteht noch eine FEHLING'sche Lsg. reduzierende S. Die Zus. des Gummis entspricht ungefähr der Formel $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)]_n$. (Pharm. Z. für Rußland **36**. 617—22. 19/10. 1897.)

V. SODEN.

H. Ritthausen, *Secalin, ein in Weingeist lösliches Gummi aus Roggen*. Das von EFFRONT jüngst im Johannisbrot, sowie im Roggen und in der Gerste aufgefundene Carubin (**97**. II. 476) hält Vf. für identisch mit einem von ihm 1897 im Roggenmehl u. in der Roggenkleie entdeckten Kohlehydrat, dem er jetzt den Namen *Secalin* oder *Secalan* beilegen möchte. Das Roggenmehl Gummi oder Secalin ist in allen wss. oder alkoh. Lsgg. enthalten, die man durch Behandlung von Roggenmehl oder feinem Schrot oder Kleie mit A. vom D. 0,930 in der Kälte oder in der Wärme erhält. Bei größerer Konzentration sind die Lsgg. schleimig u. schwer zu filtrieren. Auf Zusatz von konz. A. scheidet sich ein langfädiges, voluminöses, farbl. Gerinnsel ab, das nach mehrmaligem Waschen mit A. und schließlichem Entwässern mit absol. A. durch Abpressen im Leinenfilter als farblose, voluminöse, lockere M. erhalten wird. Dieselbe ist fast N-frei, zeigt 3,7% Asche und entspricht, auf aschefreie Substanz berechnet, der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. W., verd. A., KOH- u. NaOH-Lsg. nehmen die Verb. auf und liefern zähfl. Lsgg., die beim Verdunsten einen gummiartigen Rückstand hinterlassen. In der wss. Lsg. giebt CuSO_4 u. KOH-Lsg. einen voluminösen, schleimigen Nd., unl. in überschüssiger KOH-Lsg. Die Lsgg. sind optisch inaktiv. Durch anhaltendes Sd. mit 5%ig. H_2SO_4 entsteht ein stark rechtsdrehender Zucker. 1 g Secalin liefert bei achtstündigem Sieden mit 100 ccm verd. H_2SO_4 0,82 g Zucker, als Dextrose berechnet. (Chem.-Ztg. **21**. 717; Pharm. Centr.-H. **38**. 779—80.)

HEFELMANN.

Georg Cohn, *Über die Konstitution des Hexamethylentetramins*. Vf. fügt zu den drei alten Formeln des Hexamethylentetramins eine neue. Ausgehend von der Thatsache, daß, wie E. FISCHER gezeigt hat, sich Formaldehyd durch Kalk zu α -Akrose condensieren läßt, nimmt Vf. an, daß NH_3 ähnlich wie der Kalk wirkend den Formaldehyd zu einer hypothetischen Methylenarabinese kondensiere und sich

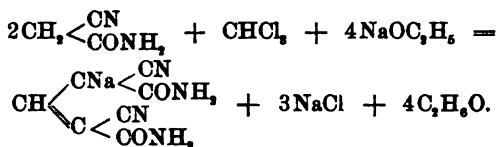
dann mit dieser zu der Verb.

$$\text{CH}_2 : \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}$$

$$\begin{array}{ccccccc} & & \diagdown & & \diagup & & \\ & & \text{NH} & & \text{NH} & & \\ & & \diagup & & \diagdown & & \\ & & \text{NH} & & \text{NH} & & \end{array}$$
 , dem Hexamethylentetramin, vereinige. Diese Formel diskutiert Vf. an der Hand aller über das Hexamethylentetramin bekannten Thatsachen, bringt aber selbst keine neuen Verss. (J. pr. Chem. [2.] **56**. 345—52. 20/11. 1897.)

FROMM.

G. Errera, *Über die Kondensation von Cyanacetamid mit Chloroform*. Wie der Cyanessigester reagiert auch das Cyanacetamid mit Chlf. in Ggw. von Natriumäthylat nach der Gleichung:



In diesem Falle scheint indessen die bei der Rk. entstehende Natriumverb. nicht beständig gegen W. zu sein, u. ist daher in reinem Zustande nicht erhalten worden. Zers. man aber diese Natriumverb. durch HCl, so erhält man reines α, γ -Dicyan-glutakonamid (I.), gelbe Blättchen oder Nadeln aus W., welches über 280° unter Zers. schm. Durch Auflösen in konz. H_2SO_4 und Fällen mit W. wird an das Dicyan-glutakonamid partiell W. angelagert. Da diesem Anlagerungsprod. $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ noch die Fähigkeit zukommt, Metallsubstitutionsprodd. zu bilden, so wird es als α -Carboxyl- γ -cyan-glutakonsäureamid (II.) angesprochen, es bildet gelbe Blättchen



aus W. u. ist swl. in A. u. W. (Gaz. chim. ital. 27. II. 412—16. 30/11. [27/7.] 1897. Messina. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

N. Orlow, *Betain als Bestandteil der Wurzel von Althaea officinalis*. Betain findet sich neben Asparagin in der Wurzel von Althaea officinalis und wird in dem wss. Auszug der Wurzel nach Entfernung des letzteren durch HNO_3 und phosphormolybdäns. Na. gefällt. Die durch Ätzbaryt in Freiheit gesetzte Base bildet farblose Krystalle, l. in W. und A., unl. in Ä. Das HCl-Salz krystallisiert leicht und verwittert nicht an der Luft. Betain ruft mit einem Tropfen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. + HCl keine Farbenänderung hervor, ebenfalls keinen Nd. mit Tannin. Fällungen entstehen dagegen mit Pikrins., Chlorzink und AuCl_3 . Letztere, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{HAuCl}_4$, besteht aus mkr. Tafeln oder kurzen, kreuzförmig angeordneten Krystallen. (Pharm. Z. f. Rußland 36. 631—32. 26/10. 1897. Kasan Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Paul Lemoult, *Über das Chlorocyanamid*, $\text{C}_2\text{N}_2(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$. Dasselbe entsteht bei Einw. von wss. NH_3 auf Cyanurchlorid, weißes Pulver, welches aus H_2O in feinen Nadeln erhalten wird, 100 ccm H_2O lösen davon 0,0626 g. Molekulare Verbrennungswärme 401,3 Cal. (bei konst. Vol.), 400,3 Cal. (konstanter Druck). Molekulare Bildungswärme (konst. Druck) 25,6 Cal. Die B. der Verb. erfolgt nach der Gleichung: $\text{C}_2\text{N}_2\text{Cl}_4$ (fest) + 4NH_3 (gel.) = $2\text{NH}_4\text{Cl}$ (gel.) + $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$ (fest) . . . + 81,7 Cal. Vergleicht man die Verbrennungswärme (bei konst. Druck) des Cyanurchlorides (292,4 Cal.) mit der des Chlorocyanamids (400,3 Cal.), so giebt die Differenz (107,9 Cal.) den thermischen Effekt für die Substitution von zwei Atomen Cl durch zwei NH_2 -Gruppen an. Die Hälfte dieser Zahl entspricht derselben Substitution in der Essigsäurereihe: Das Acetylchlorid hat eine Verbrennungswärme von 232,3 Cal., das Acetamid eine solche von 288,2 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 822—24. [22/11.* 1897.] HESSE.

William Kramm, *Über ein neues Kreatininderivat*. Wird zu Harn Nitroprussidnatrium und Natronlauge und, sobald die rote Fl. gelb geworden ist, Essigs.

gegeben (WEYL'sche Rk.), so scheidet sich beim kräftigen Umrühren ein krystallinischer Nd. aus. Derselbe ist in verd. Minerals., in verd. Natronlauge u. in überschüssigem Ammoniak l. Aus den alkal. Legg., welche gelb gefärbt sind, wird er durch Essigs. oder Kohlens. abgeschieden. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_4H_6N_4O_2$, der eines *Nitrosokreatinins*. Ebenso wie aus Harn wird das Nitrosokreatinin aus reiner Kreatininlg. gewonnen. Es bildet eine in W. unl. Silberverb. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 35. 785—87. 6/11. Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Instituts.) SIEGFRIED.

Jörgen Eitzen Thesen, Über Isokreatinin, eine neue stickstoffhaltige Verbindung im Fischfleisch. Das Isokreatinin wurde sowohl aus Fischmehl, das durch Trocknen des Fleisches des Lofotdorsch (Kabeljau) bei niedriger Temperatur hergestellt wird, als auch aus frischem Fleische des Dorsch hergestellt. Zur Darst. aus Fischmehl wird dieses wiederholt mit der zehnfachen Menge W. ausgezogen. Die durch Koagulation vom Eiweiß befreiten, auf ein kleines Volum eingedampften Extrakte werden mit dem gleichen Volum A. vermischt, filtriert und eingedampft. Durch Auskochen des sirupösen Rückstandes mit A. wird das Isokreatinin ausgezogen. Dasselbe krystallisiert beim Einengen der alkoh. Legg. in feinen, gelben Blättern aus. Auf ähnliche Weise wurden aus 1 kg frischem Dorschfleisch 1 g Isokreatinin erhalten.

Das Isokreatinin, $C_4H_6N_4O_2$, krystallisiert aus W. und verd. A. in gelben Tafeln, aus absolutem A. in mkr. Nadeln. Es löst sich bei 12° in W. im Verhältnis von 1:4,2, in siedendem A. 1:82,8, in kaltem A. 1:316. In Methylalkohol ist es etwas leichter l., in Ä., Aceton, Chlf., Petroleumäther und Bzl. fast unl. — Verbindungen mit Säuren. *Salzsaures Isokreatinin*, $C_4H_6N_4O \cdot HCl$, federartige Nadeln, ll. in A. *Schwefelsaures Isokreatinin*, $(C_4H_6N_4O)_2H_2SO_4$, schmale, oft sternförmig angeordnete Blätter. *Saures oxalsaures Isokreatinin*, $C_4H_6N_4O \cdot C_2H_2O_4$, lange, feine, spitze Nadeln, swl. in A. — Verbindungen des Isokreatinins mit Metallsalzen. *Isokreatininkadmiumchlorid*, $C_4H_6N_4O \cdot CdCl_2$, krystallisiert nach Zusatz einer konz. Lsg. von Kadmiumchlorid zur kochenden, alkohol. Lsg. von Isokreatinin in feinen Nadeln. *Isokreatininchlorzink*, $C_4H_6N_4O \cdot ZnCl_2$, swl. in W. und A. *Salzsaures Isokreatininplatinchlorid*, Krystallnadelchen, swl. in starkem A., ll. in verd. h. A.

Das Isokreatinin giebt folgende Rkk.: 1. Es giebt mit Kupfersulfat in alkal. Lsg. eine blaue Farbe. Beim Erhitzen dieser Lsg. auf 80° entsteht ein Nd., wahrscheinlich eine Mischung von Kupferoxyd und Kupferoxydul; 2. mit Kupfersulfat und einem Reduktionsmittel entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein hellgrüner Nd., der allmählich braunschwarz wird; 3. es reduziert frisch gefälltes Quecksilberoxyd. 4. wird gefällt durch: Phosphorwolframs., Phosphormolybdäns., nicht durch Kaliumquecksilberjodid, Kaliumkadmiumjodid, Gerbs., Kupferacetat, Bleiacetat, Silbernitrat; 5. es giebt keine Murexid- und Biuretrk., aber JAFFÉ's und WEYL's Kreatininrk.; 6. Isokreatinin färbt eine blaßgelbe Eisenchloridlsg. stark gelb. Beim Erhitzen geht die Farbe in rot über, und es entsteht ein roter Nd. — Durch Einw. von Kalkmilch auf Isokreatinin wurden Krystalle erhalten, welche Kreatin zu sein schienen. — Das Isokreatinin unterscheidet sich von dem bekannten vor allem durch seine gelbe Farbe, durch seine größere Löslichkeit in W., durch das ll. Pikrat (Ztsch. physiol. Ch. 24. 1—17. 13/11. [24/7.] 1897. Christiania.) SIEGFRIED.

Gerolamo Cuneo, Über Derivate des Uraxols und über das Tetracetylhydraxid.

Das Urazol, $\begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} > NH$, fungiert wie eine einbasische S., indem der Wasserstoff des zwischen den zwei Carbonylen befindlichen Imides durch Metalle substituierbar ist. Durch Einw. von Jodmethyl auf Urazol entstehen Mono- u. Dimethylurazole, durch Einw. von Essigsäureanhydrid Diacetylurazol. Alle diese Derivate zeigen noch saure Eigen-

schaften, woraus man schließen kann, daß ihnen die allgemeine Formel $\begin{matrix} \text{R} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \\ \text{R} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{NH}$

zukommt. Das Diacetylurazol verliert beim Sieden mit W. ein Acetyl, nimmt dagegen beim Sieden mit Essigsäureanhydrid noch eines auf, so daß auf diese Weise Mono- und Triacetylurazole entstehen. Unter den von PINNER angegebenen Bedingungen (vergleiche Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1224) entsteht aus Essigsäureanhydrid und Phenylurazol stets eine Monoacetylverb., aber nicht das Diacetylphenylurazol. Das letztere kann man indessen analog dem Triacetylurazol darstellen. Läßt man Essigsäureanhydrid auf Urazol in Ggw. von trockenem Natriumacetat einwirken, so wird das Urazol gespalten, u. man erhält Tetracetylhydrazid, $(\text{CH}_3\text{CO})_4 : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$, welches auch aus Hydrazinhydrat u. Essigsäureanhydrid dargestellt werden kann. — Durch Einw. von Jodmethyl auf Urazol bei 120° in der Autoklave entstehen *Monoethylurazol*, $\text{C}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3$, unl. in Chlf., Nadelchen aus W., F. 216°, und *Dimethylurazol*, $\text{C}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_3)_2$, ll. in Chlf., Krystalle aus Chlf., F. 167°. Eine weitergehende Methylierung gelingt nicht. — Wird 1 Tl. Urazol mit 6 Tln. Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt, so entsteht *Diacetylurazol*, $\text{C}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, weiße Blätter aus A., F. 206°, unl. in Ä., welches durch halbtündiges Kochen mit W. in *Monoacetylurazol*, $\text{C}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$, farblose Krystalle aus W., F. 221,5°, übergeht. Kocht man Diacetylurazol mit dem Sechsfachen seines Gewichtes an Essigsäureanhydrid 5 Stdn. und läßt die Lsg. in vacuo über Kalk verdunsten, so erhält man *Triacetylurazol*, $\text{C}_6\text{O}_5\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, Prismen aus wasserfreiem Bzl., F. 138°, welches durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid unter B. von Acetamid, durch Kochen mit W. unter B. von Diacetylurazol zers. wird. — Wird Phenylurazol mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 1 Stde. gekocht, so entsteht *Monoacetylphenylurazol*, $\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$, Blättchen aus Bzl., F. 175°. Behandelt man letztere Verb. mit dem Vierfachen ihres Gewichtes an Essigsäureanhydrid 3 Stdn. lang und läßt die entstandene Lsg. in vacuo über Kalk verdunsten, so entsteht *Diacetylphenylurazol*, $\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, weiße Nadeln aus Bzl., F. 164°. — Wird Urazol mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Natriumacetat drei Stunden lang erhitzt, so entwickelt sich CO_2 , und man erhält *Tetracetylhydrazid*, $(\text{CH}_3\text{CO})_4 : \text{N} \cdot \text{N} : (\text{COCH}_3)_2$, trimetrische Krystalle aus A., F. 86°. Dieselbe Verb. entsteht durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat. (Annali Chim. Farm. 26. 481—90. Nov. (Sept.) 1897. Genua. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.)

FROMM.

Heinrich Brunner u. Heinrich Leins, Über einige Derivate des Theobromins und die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin. Nach der von PHILIPS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 1308; C. 76. 774) zur Bereitung des Äthyltheobromins angewandten Methode wurden durch Einw. der betreffenden Halogenalkyle auf Theobrominsilber folgende Homologe des Theobromins dargestellt: *normal-* und *iso-Propyltheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_4\text{O}_2$, *normal-Butyltheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}_4\text{O}_2$, *Amyltheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{N}_4\text{O}_2$. Alle diese Substanzen bilden körnig-kristallinische Pulver, deren FF. oberhalb 270° liegen; sie sind wl. in k. W., k. A., CHCl_3 , Ä., leichter in h. W. oder sd. A.; mit Chlorwasser und NH_3 geben sie die Theobromin- u. Caffeïn-Rk.; AgNO_3 fällt aus ihren wss. Lsgg. flockige Ndd., die in NH_3 l. sind. — Die von VAN DER SLOOTEN (Apoth.-Ztg. 12. 5; C. 97. I. 284) durch Umsetzung von Theobrominkalium mit Alkyljodiden in alkoh. Lsg. erhaltenen Verbb. zeigen von den eben beschriebenen völlig abweichende Eigenschaften und dürften ihnen deshalb isomer sein. — *Nitrotheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_7(\text{NO}_2)\text{N}_4\text{O}_2$, wurde nach der von SCHULTZEN (Zeitschr. f. Chemie 1867. 614) am Caffeïn erprobten Methode durch Eindampfen von Theobromin mit Salpeters. bei gelinder Wärme gewonnen. Hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver; verfärbt sich bei längerem Erhitzen auf 100°, bräunt sich stark bei 200° und schm. oberhalb 270°; wl. in k. A., Ä., W.; leichter

l. in h. W., h. A.; sublimiert, vorsichtig erhitzt, unzers. Wird in wss. Suspension von Na-Amalgam zu *Aminotheobromin*, $C_7H_7(NH_2)N_2O_2$, reduziert, welches als weißer, in W. u. A. wl., in verd. NaOH u. konz. Salzs. ll. Nd. erhalten wurde; es schmolz oberhalb 270° und liefs sich anscheinend unzers. sublimieren. — Auf dem gleichen Wege liefs sich auch das von E. FISCHER aus Bromcaffein u. alkoh. NH_3 erhaltene *Aminocaffein*, $C_8H_9(NH_2)N_2O_2$ (LIEBIG's Ann. 215. 265; C. 83. 66), darstellen.

Aus Phenylhydrazin u. $CHCl_3$ wurden nicht die in Ggw. von alkoh. KOH nach ELLIOT und RUHEMANN (J. Chem. Soc. London 53. 850; 55. 242; 57. 50; C. 88. 1612; 89. I. 512; 90. I. 317) entstehenden n-Isodihydrotetrazine (vgl. auch PINNER, LIEBIG's Ann. 297. 263; C. 97. II. 945) erhalten, sondern es liefs sich lediglich salzs. Phenylhydrazin isolieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2584—87. 22/11. [Oktbr.] 1897. Laborat. d. Univers. Lausanne.)

STELZNER.

Emil Fischer und Fritz Frank, Neuer Abbau des Theobromins. Da Caffein (1,3,7-Trimethyl-2,6-dioxy-purin), Xanthin (2,6-Dioxypurin) und Theobromin (I) sich dem feuchten Cl ($KClO_3 + HCl$) gegenüber gleich verhalten — sie werden größtenteils in Alloxan, bez. Monomethylalloxan und Harnstoff oder Monomethylharnstoff gespalten (LIEBIG's Ann. 215. 304; C. 83. 66) —, so hätte man, da Caffein von trockenem Cl in Chlorcaffein übergeführt wird (LIEBIG's Ann. 221. 336; C. 84. 196), auch aus Theobromin bei letzterer Rk. ein analoges Cl-Derivat erwarten sollen. Leitet man jedoch Cl in die sd. $CHCl_3$ -Suspension des Theobromins ein, so scheidet sich alsbald in schönen Krystallen ein chlorreiches Prod. aus, das jedoch so leicht zers. ist, dafs es nicht analysiert werden konnte. Beim Übergießen mit W. liefert es eine S., $C_7H_7N_4O_6$, die *Theobromursäure* genannt, und da sie beim Kochen mit W. sich unter Abspaltung von CO_2 in eine Verb. des Methylharnstoffes mit der Methylparabansäure umwandelt, vorläufig nach II formuliert wird. — Theobromursäure. Kleine, farblose Nadeln oder Prismen aus etwa 80 Teilen W. von 30° oder Aceton; schm. gegen 181° (korr.) unter Gasentwicklung; wl. in $CHCl_3$, Ä., leichter



in A.; die wss. Lsg. reagiert stark sauer u. reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. nicht; die S. zeigt keine Murexidrk. — Die *Ester der Theobromursäure* können durch Kochen der S. mit schwacher alkoh. HCl oder durch Umsetzung der eingangs erwähnten Chlorverb. mit den betreffenden Alkoholen gewonnen werden. Äthylester, $C_9H_{11}N_4O_6$. Kompakte, aus einer Kombination von Prismen und Pyramiden bestehende Krystalle aus ca. 20—22 Tln. sd. A.; F. 212° (korr.); l. in 310 Tln. A. von 16° . — Methyl-ester, $C_8H_9N_4O_6$. Der Äthylverb. ähnliche, aber schöner ausgebildete Krystalle; F. 199—200° (korr.); l. in ca. 20 Tln. sd., bez. 95 Tln. 14° w. Methylalkohols. — *Methylparabansaurer Methylharnstoff*, $(CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO < \begin{smallmatrix} N(CH_3) \cdot CO \\ NH - \dot{C}O \end{smallmatrix}$ bildet sich,

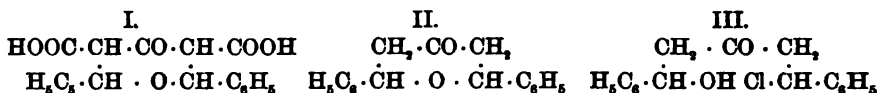
unter lebhafter Entwicklung von CO_2 , beim Eintragen der Theobromurs. in h. W. u. Eindampfen der noch etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmten Fl. unter vermindertem Druck; entsteht ferner, wenn man Methylharnstoff u. Methylparabans. in h., konz., wss. Lsg. zusammenbringt oder 1 Mol. Äthylloxalat mit 2 Mol. trockenem Methylharnstoff 24 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Krystalle aus A.; F. 127 bis 128° (korr.), zers. gegen 195° ; l. im gleichen Gew. w. W. oder in 6 Tln. sd. A.; die wss. Lsg. reagiert stark sauer; beim Erwärmen mit $Ba(OH)_2$, scheidet sie Ba-Oxalat

aus, mit Phenylhydrazin Oxalylphenylhydrazin in blättrigen Krystallen; beim Einleiten von N_2O_5 bei 0° krystallisiert Nitrosomethylharnstoff, $CH_3 \cdot N(NO) \cdot CONH_2$, aus, während Methylparabansäure in Lsg. bleibt. — Bei der Reduktion von Theobromursäure, bez. Estern derselben mit der 10-fachen Menge HJ (D. 1,96) + PH_4J entsteht *Hydrotheobromursäureanhydrid*, $C_8H_8N_4O_4$. Lange Nadeln aus heissem W.; F. gegen 264° (korr.) unter Zers.; l. in ca. 60 Tln. sd. W.; wl. in k. W., A.; geht beim Behandeln mit Alkalien in Salze der *Hydrotheobromursäure*, $C_8H_{10}N_4O_5 + H_2O$, über. Verfilzte Nadeln aus h. W., die langsam im Exsikkator, rasch bei 110° ihr Krystallwasser verlieren; zers. sich gegen 231° (korr.); l. in ca. 20 Tln. sd. W.; swl. in k. W.; zwl. in Aceton, A.; die Lsg. in verd. Ammoniak reduziert Ag-Salze nicht; beim längeren Kochen mit 20%iger HCl wird das Anhydrid zurückgebildet. — Äthylester, $C_8H_8N_4O_4 \cdot (C_2H_5)_2$. Entsteht beim viertelstündigen Kochen der S. mit 40 Tln. 5% HCl -haltigem A.; verfilzte Nadeln aus A.; F. $206-207^\circ$ (korr.); l. in 70 Tln. sd. A., schwerer in W. — Beim Kochen mit der berechneten Menge verd. Barytwassers wird die Hydrotheobromursäure in CO_2 , Methylamin und eine *Theursäure* genannte Verb., $C_8H_8N_4O_4$, gespalten. Letztere kommt aus W. in glänzenden Krystallen heraus, die eine Kombination von rhombischem Prisma u. Doma zu sein scheinen; zers. sich lebhaft gegen 254° (korr.); zll. in h. W., weniger in k. und successive schwerer in A., Aceton, Ä.; unl. in Lg.; die wss. Lsg. reagiert stark sauer, reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. stark und wird beim Kochen mit überschüssigen Alkalien zers. — Lässt man Theobromursäure oder ihre Ester mit bei -10° gesättigter HCl 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man, allerdings nur in einer Ausbeute von 5% der Theorie, *Carbonyldimethylharnstoff*, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, als körniges Krystallpulver. F. $199-200^\circ$ (korr.), l. in 20 Tln. W. von 100° , ca. 80 Tln. von Zimmertemperatur; zwl. in A., $CHCl_3$, wl. in Ä., Bzl. Die Verb., welche auch aus Methylharnstoff und Phosgen synthetisiert wurde, wird von w. HNO_3 vollständig zerstört und von $Hg(NO_3)_2$ nicht gefällt; mit $CuSO_4$ giebt die alkoh. Lsg. keine Farbrk., sondern nur Fällung von $Cu(OH)_2$. Salpetrige S. liefert den *Mononitrosocarbonyldimethylharnstoff*, $C_8H_8N_4O_5(NO)$, in gelblichen Flocken, die unter Zers. gegen 120° schm., in W. und A. zwl., in Ä. leichter l. sind, die LIEBERMANN'sche Rk. zeigen und beim Kochen mit W. rasch zerstört werden, unter Abspaltung von CO , und Methylamin und Bildung von *Methylecyanursäure*, $C_8H_7(CH_3)_2N_4O_5$, u. *Methylbiuret*, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Erstere Verb. krystallisiert aus h. W. in dünnen, meist dicht verwachsenen Blättchen, die lufttrocken 1 Mol. H_2O enthalten, welches sie über Schwefels. oder schneller bei 100° abgeben; F. $296-297^\circ$ (korr.); sublimiert ziemlich leicht und ist in kleinerer Menge unzera. destillierbar; der Dampf riecht sehr stechend; die Lsg. in 7–8 Tln. sd. W. reagiert stark sauer u. scheidet, mit NH_3 möglichst genau neutralisiert, mit Cu-Sulfat-Ammoniak ein rotvioletttes krystallinisches Kupfersalz ab, das beim Kochen mit W. grünblau wird; beim Erhitzen mit CH_3J auf 100° lieferte die in 2 Mol. Doppelt-normalkalilauge gelöste Substanz *Cyanursäuretrimethylester*, $C_6(CH_3)_3N_3O_3$. (Lange Stäbchen aus W.; F. $175-176^\circ$; auch aus Cyanursäure durch Methylierung auf nassem Wege mit einer Ausbeute von 40–45% der Theorie leicht erhältlich.) In besserer Ausbeute, als aus der Nitrosoverb., entsteht der Cyanursäuremonomethylester beim Kochen des Carbonyldimethylharnstoffes selbst mit der 10-fachen Menge 20%iger $NaOH$. — Das *Methylbiuret* findet sich in den vom Cyanursäureester befreiten Mutterlaugen zu etwa 10% der Theorie. Glänzende, gut ausgebildete, öfters wie eine Kombination von Prisma und Doma aussehende Krystalle aus W.; kleine, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Spießee oder Plättchen aus A.; F. $165-166^\circ$ (korr.); zwl. in Essigester; die wss.-alkal. Lsg. giebt mit Kupferoxydsalzen eine stark blaue Färbung, die bei Anwendung von nur wenig Cu-Salz ins rötlichviolette spielt. — *Nitrosomethylbiuret*. Mikroskopische, meist zu Büscheln vereinigte Blättchen oder Spießee;

schmilzt, rasch erhitzt, gegen 135° unter stürmischer Gasentwicklung; giebt die LIEBERMANN'sche Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2804—18. 22/11. [5/11.] 1897. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

P. Petrenko-Kritschenko u. D. Plotnikoff, *Eine Umwandlung der Tetrahydropyrronderivate*. Übergießt man Acetondicarbonb. mit der dreifachen Menge Benzaldehyd und leitet unter Kühlung HCl ein, so erhält man die sehr leicht CO₂ abgebende *Diphenyltetrahydropyrrondicarbonsäure* (I.) als halb feste M., die in alkoh. Lsg. von FeCl₃ blutrot gefärbt wird. — Das aus derselben leicht entstehende *Diphenyltetrahydropyrron* (II.) (Nadeln aus A.; F. 131°; wl. in W., Lg., k. A.; ll. in Bzl., CHCl₃, h. A.) wandelt sich beim Erwärmen seiner, mit wenigen Tropfen Salzs. versetzten

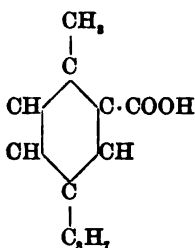


alkoh. Lsg. schnell und fast quantitativ in *Dibenzalacetone*, H₂C·CH : CH·CO·CH : CH·C₆H₅, um. Diese Rk., als deren Zwischenprod. die Vff. eine durch Anlagerung von HCl an II. entstandene Substanz III. annehmen, ist wegen der Leichtigkeit, mit der sie eintritt, auffällig, da das Diphenyltetrahydropyrron eine für sich recht beständige Verb. ist und, z. B. beim Erhitzen auf 180°, nicht verändert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2801—3. 13/12. [22/11.] 1897. Univ. Odessa.)

STELZNER.

L. Bouveault, *Einwirkung von Äthylloxalylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe*. 1. Äthylloxalylchlorid u. p-Xylol. Aus reinem p-Xylol, F. 15°, wurde in der mehrfach beschriebenen Weise *p-Xylglyoxylsäureäthylester*, farblose Fl., Kp₁₀. 155—156°, welche beim Verseifen *p-Xylglyoxylsäure*, C₁₀H₁₀O₃, F. 75°, liefert, dargestellt. Die Ketons. giebt beim Erhitzen mit Anilin das *Phenylimid des 2,5-Dimethylbenzaldehyds*, C₆H₃(CH₃)₂·CH=N·C₆H₅, F. 44°, Kp₁₀. 197° (korr.), l. in Lg., aus welchem mit verd. H₂SO₄ der *2,5-Dimethylbenzaldehyd*, C₆H₃(CH₃)₂·COH, farblose, bittermandelartig riechende Fl., Kp₁₀. 100°, erhalten wird. — *2,5-Dimethylbenzaldehydhydraxon*, [C₆H₃(CH₃)₂CH=N], gelbe Nadeln, F. 124°, wl. in A.

2. Äthylloxalylchlorid u. p-Cymol. Über den größeren Teil dieses Kapitels ist bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1207; C. 96. II. 91) berichtet worden. Der *Cymylglyoxylsäureäthylester* (l. c.) hat Kp₁₀. 180°. Der aus diesem Ester gewonnene *Methylpropylbenzaldehyd*, C₁₁H₁₄O, ist eine farblose, angenehm gleichzeitig nach bitteren Mandeln und nach Citronen riechende Fl., Kp₁₀. 120°. Wahrscheinlich ist diese Verb. ein Gemenge von zwei Isomeren, da sie bei der Behandlung mit Hydrazinhydrat nur eine geringe Menge

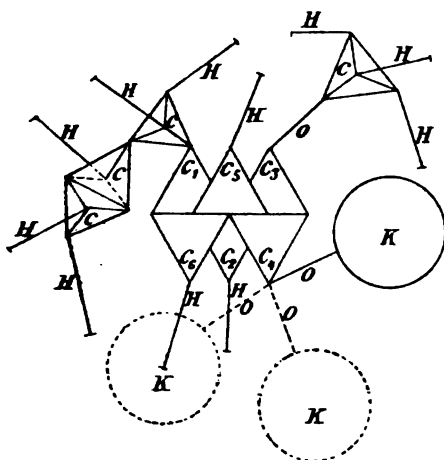


des *Hydraxons*, F. 133°, liefert. Der größte Teil des Prod. bleibt flüssig. Bei der Einw. von w. konz. KOH wird der Aldehyd in ein Gemenge des K-Salzes der entsprechenden S. und in den entsprechenden A., den *Methylpropylbenzylalkohol*, Kp₁₀. 128°, welcher ähnlich riecht wie der Aldehyd, verwandelt. — Aus dem K-Salz wurde eine S. erhalten, welche mit der von CLAUS entdeckten Cymylcarbons., F. 69°, von nebenstehender Formel identisch ist. Dem Aldehyd muß also eine dieser S. entsprechende Formel zukommen.

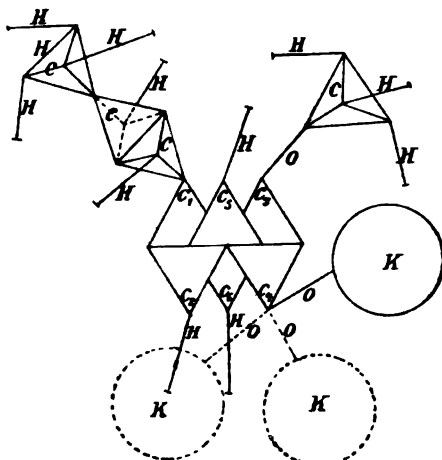
Aber die erhaltene Verb. besteht nicht allein aus dem Aldehyd dieser Formel. — *Methylpropylbenzaldehydphenylimid*, ölige M., Kp₁₀. 210°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 940—43. 20/11. 1897.)

HESSE.

W. Vaubel, Der Benzolkern. IX. 1. Eugenol und Isoeugenol. Vf. erklärt, ausgehend von seiner Benzolformel, die Umlagerung des *Eugenols* in *Isoeugenol* (EINHORN und FREY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2453; C. 94. II. 751 und EYKMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 862; C. 90. I. 901) durch das Bestreben der Alkyl-

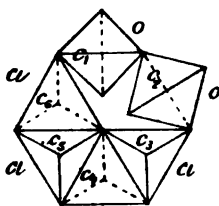


(1) $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$,
 = C_6H_5 , (3) OCH_3 ,
 (4) OK
 Eugenolkalium
 Fig. 5.



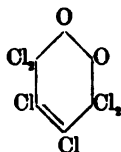
(1) $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$,
 = CH_3 , (3) OCH_3 ,
 (4) OK
 Isoeugenolkalium.
 Fig. 6.

gruppe im Eugenolkalium (Fig. 5), in eine Form² überzugehen (Fig. 6), in der Kollisionen mit dem lebhaft schwingenden Kaliumatom nicht möglich sind. Es ist ferner zu bemerken, daß das Methyl in m-Stellung zum Allyl geschützt ist und nicht abgespalten wird, während dies bei der Umwandlung von Anethol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)^4$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$, in Anol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})^4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ (bei p-Stellung des Oxymethyls), geschieht. — Ähnlich wie beim Eugenol wird die Umwandlung von *Safrol*, $\text{CH}_2\text{O}^{24} : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$, in *Iso-safrol*, $\text{CH}_2\text{O}^{24} : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$, erklärt; man muß dann aber die intramediäre B. eines Körpers, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)^4(\text{OCH}_2\text{OH})^3 = \text{Tetrachlorbenzochinon}$ (OK)⁴, unter Anlagerung von KOH annehmen.

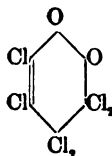


Cl
 = $\text{Cl}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$
 = Tetrachlorbenzochinon
 Fig. 7.

2. *Diketochloride und verwandte Körper.* Die Frage, ob dem Diketochlorid (ZINKE, LIEBIG's Ann. 296. 135; C. 97. II. 287) die Formel:



oder

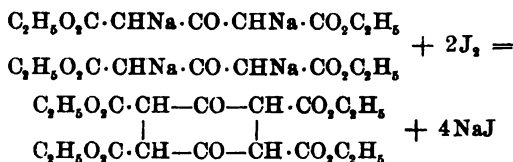


zuzuschreiben sei, sucht der Vf. dadurch zu lösen, daß er ihm eine aus seinem Benzolschema abgeleitete Formel giebt. Sie erklärt sowohl die B. des Diketochlorids aus Resorcin, als auch die Umwandlung in Tetrachlor-o-chinon (Fig. 7). (J. pr. Chem. [2] 56. 266—71. 9/10. 1897.)
 RASOW.

Jacob Meyer, *Notiz über die Umwandlung von Aminen in Phenole*. Die bekannte Methode der Darst. von Aminen, Aminophenolen oder Diaminen durch Einw. von NH_3 auf gewisse Phenole ist eine umkehrbare Rk.: Erhitzt man Diamine mit verd. SS. oder Legg. von Salzen, die jedoch nicht alkalisch reagieren dürfen, andauernd auf hohe Temperaturen, so tritt in gewissen Grenzen ein Ersatz von NH_2 - durch OH-Gruppen ein. — Als z. B. 6 g *m*-Phenylendiamin 8 Stdn. mit 30 g 10% ig. Salzs. auf 180° erhitzt wurden, erhielt Vf. aus dem Reaktionsprod. 2 g *Resorcin*, 1 g unverändertes Diamin, etwas *Diresorcin*, sowie Spuren von *m*-Aminophenol. — *Tetramethyl-m-phenylendiamin*, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$,^{1,2} ergab, neben Spuren von Dimethyl-*m*-aminophenol, bis zu 30% *Resorcin*. — *p*-Phenylendiamin lieferte bis zu 20% *Hydrochinon*, Spuren von Phenol, Anilin, *p*-Aminophenol und bei Anwendung von ZnCl_2 einen blauen Farbstoff. — Aus *o*-Aminophenol wurden bis zu 15% *Brenzcatechin* erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2568—69. 22/11. [6/11.] 1897. I. Chem. Univ.-Lab. Berlin.)
STELZNER.

L. Bouveault, *Über einige Derivate des Guajakols*. Die fruchtlosen Vers. zur Darst. von Vanillin (vgl. oben S. 26) waren die Veranlassung zur Darst. folgender Guajakolderivate: *o*-Nitrophenylguajakol, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, durch Erhitzen von *o*-Bromnitrobz. mit Guajakolkalium in alkoh. Leg. auf dem Wasserbad erhalten, hellgelbe Nadeln, F. 55° , Kp_{10} . 213° . — *p*-Nitrophenylguajakol, entsteht bei 5-stünd. Erhitzen von *p*-Bromnitrobz. und Guajakolkalium auf 140 — 150° , gelbe Nadeln, F. $103,5$ — 104° . Kp_{10} , 216° . — *Pikrylguajakol*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, aus Pikrylchlorid und Guajakolkalium in alkoh. Leg. gewonnen, gelbe Nadeln, F. 117 — 118° . — *Methylenguajakol*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, durch Erhitzen von Methylenechlorid und Guajakolkalium auf 150° dargestellt, weiße Krystalle, F. 79° , Kp_{10} . 217° , ll. in Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 949 bis 950. 20/11*. 1897.)
HESSE.

H. v. Pechmann und **Ludwig Wolmann**, *Hydrochinontetracarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester*. Ähnlich, wie nach RÜGHEIMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 892; **C**. **74**. 392. 532) aus Na-Acetessigester und J Diacetbernsteinsäureester entsteht, erhält man aus Dinatriumacetondicarbonsäureester und J in äther. Leg. nach folgender Gleichung:



p-Diketoheexamethylentetracarbonsäureester (vgl. NEF, LIEBIG's Ann. **237**. 35; **C**. **87**. 223), bez. durch weitere Einw. des Halogens *Hydrochinontetracarbonsäuretetraäthylester*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} = \text{C}(\text{OH}) - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, welcher auch durch Einw. von J auf die alkal. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} = \text{C}(\text{OH}) - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Leg. des H-reicheren, ersten Esters dargestellt wurde, und alle von MUTHMANN und NEF (J. Chem. Soc. London **53**. 449; **C**. **88**. 546) angegebenen Eigenschaften besaß. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2569—71. 22/11. [30/10.] 1897. Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.)
STELZNER.

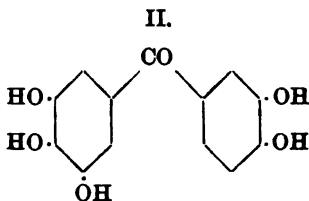
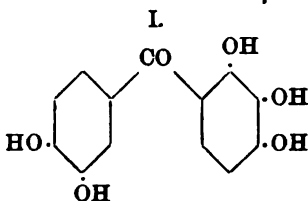
Arthur George Perkin, *Azobenzolderivate des Phloroglucins*. Während Phloroglucin in Ggw. von Natriumacetat mit Diazobenzolsulfat nach WESELSKY u. BENEDIKT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 226) Phloroglucinisazobenzol giebt, entsteht bei Ggw. von Natriumcarbonat oder von freiem Alkali *Phloroglucintrisazobenzol* $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3$,

($C_6H_5N_2$)₂, auch wenn nur 1 oder 2 Mol. Diazobenzol auf 1 Mol. Phloroglucin angewandt werden. Die Verb. bildet glitzernde, grünschimmernde Nadeln, F. über 300°, unl. in verd. Alkalien, l. in Schwefels. mit karmoisinroter Farbe. Mit o-Diazoanisol giebt Phloroglucin sowohl in Ggw. von Natriumacetat als von Natriumcarbonat nur das *Phloroglucin-o-trisazoanisol*, $C_6H_5O_3(C_6H_4N_2.OCH_3)_3$; lange, glitzernde, kastanienbraune Nadeln, F. über 300°, l. sich leicht in konz. Schwefels. mit tief violettblauer Farbe und schwierig in Salpeters. von D. 1,5 mit tief violetter Farbe. Behandelt man eine alkal. Lsg. von Disazobenzolphloroglucin mit Diazom-nitrobenzolsulfat, so entsteht *Phloroglucindisazobenzolazo-m-nitrobenzol*, $C_6H_5O_3(C_6H_4N_2)_2(C_6H_4N_2.NO_2)$, dunkelrote, dünne Nadeln, F. 290° unter Zers., ll. in sd. Nitrobenzol, fast unl. in A., giebt mit Schwefels. eine tief scharlachrote Fl. (J. Chem. Soc. London **71**. 1154—56. Novbr. 1897. Yorkshire College.) **BODLÄNDER.**

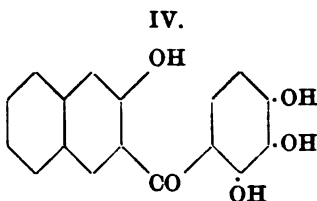
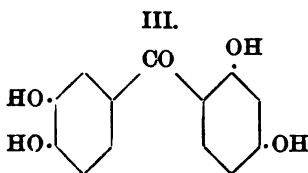
S. Blumenfeld u. P. Friedländer, Über eine allgemeine Reaktion aromatischer Chinone. (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1464; C. **97**. II. 203). Die l. c. von den Vff. beschriebenen farblosen Kondensationsprodd. der Chinone mit Phenolen haben sich durch Bestimmung der in ihren Acetylprodd. enthaltenen $COCH_3$ -Gruppen nach einem neuen, zur Zeit noch nicht publizierten Verfahren von WEIDEL als *Oxyphenyläther* erwiesen, für welche charakteristisch ist, daß ihre Lsgg. in NaOH aus der Luft begierig O aufnehmen und sich dabei verschiedenartig färben. — *Prodd. aus α -Naphthochinon:* mit Pyrogallol: *1,4-Dioxy-naphthyl-2,3-dioxyphenyläther*, $C_{16}H_{12}(OH)_2^{1,4}.O^{1'}.C_6H_4(OH)_2^{2',3'}$. Vgl. l. c.; die alkal. Lsg. färbt sich an der Luft gelblichgrün, dann schmutzig braun. — Tetraacetylprod., $C_{16}H_8O(O.COCH_3)_4$. Nadelchen aus Eg.; F. 165—170°; swl. — Benzoylverb., Nadeln; F. 203—205°; ll. in Essigester; wl. in A., Eg. — Bei der Destillation des Äthers über Zn-Staub wurde in sehr geringer Menge eine Substanz erhalten, die wahrscheinlich *β -Phenylnaphtalin*, $C_{16}H_{12}.C_6H_5$, ist. — Mit α -Naphtol: *1,4-Dioxy-naphthyläther*, $C_{16}H_8(OH)_2^{1,4}.O.C_{10}H_7$. Nadelchen, die sich an der Luft leicht bräunen; F. 240—245°; unl. in W., Lg., $CHCl_3$; swl. in A., Eg.; ll. in Ä.; l. in NaOH mit schwachgrüner Farbe. — Diacetylprod., $C_{26}H_{18}O(O.COCH_3)_2$. Krystalle aus Eg., die gegen 240° erweichen, aber bei 300° noch nicht geschmolzen sind; swl. in A., Eg., Essigester. — *Prodd. aus β -Naphthochinon:* mit Pyrogallol: *1,2-Dioxy-naphtalin-2,3-dioxyphenyläther*, $C_{16}H_8(OH)_2^{1,2}.O^{1'}.C_6H_4(OH)_2^{2',3'}$, F. 242—245°; ll. in A., Ä., Essigester; unl. in W., $CHCl_3$, Lg.; die Lsg. in konz. NaOH färbt sich an der Luft bläulich rosarot, dann braun. — Tetraacetylprod., $C_{16}H_8O(O.COCH_3)_4$. Krystalle aus Eg.; F. 184—188°; ll. in Eg., Essigester; swl. in A. — Mit α -Naphtol: *1,2-Dioxy-naphthyläther*, $C_{16}H_8(OH)_2^{1,2}.O.C_{10}H_7$. Schwärzt sich gegen 140° und zers. sich bei 220°; l. in A., Ä., Eg.; unl. in Lg., $CHCl_3$; die anfangs farblose Lsg. in NaOH wird bald grün. — Acetylprod. F. unter Zers. gegen 220°; l. in A., Eg. — Mit Resorcin: *1,2-Dioxy-naphtalin-3-oxyphenyläther*, $C_{16}H_8(OH)_2^{1,2}.O^{1'}.C_6H_4(OH)_2^3$. F. 236—240°; ll. in A., Ä., Eg.; Lsg. in konz. NaOH rosa, dann blaugrün. — Acetylprod. F. 169—170°; ll. in A., Eg. — *Trioxydiphenyläther*, $C_6H_5(OH)_2^{1,4}.O^{1'}.C_6H_4(OH)_2$, aus Benzochinon und Resorcin. Amorphe, bez. mikrokristallinische M.; all. in W.; die Benzoylverb., $C_{12}H_7O(O.COCH_3)_2$, kristallisiert aus A. in Nadeln vom F. 188—191°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2563—68. 22/11. [13/8.] 1897. Technolog. Gewerbemuseum. Wien.) **STELZNER.**

R. Noetting und Alfred Meyer, Über einige aromatische Oxyketone. Durch Kondensation von aromatischen SS. oder Oxyss. mit mehrwertigen Phenolen in Ggw. von $ZnCl_2$ entstehen Oxybenzophenone, die gelbe Beizenfarbstoffe sind (vergl. DRP. 49149, 50450 und 72446 der Bad. Anilin- u. Sodafabrik, bzw. der Höchster Farbwerke; FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, **2**. 481. 483; **3**. 272; GRAEBE, EICHENGRÜN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 969; C. **91**. I. 876). — *Pentaoxybenzophenon* (I.), aus 1 Teil Protokatechus., 1 Teil Pyrogallol u. 3 Teilen $ZnCl_2$,

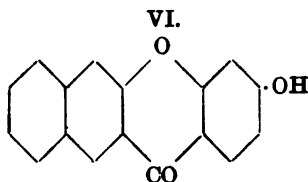
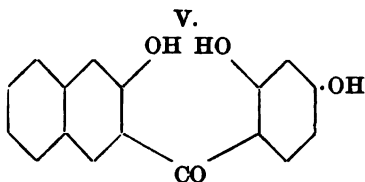
bei 140—145°. Hellgelbe, 2 Mol. H_2O haltende Nadeln aus W.; wird bei 142—146° wasserfrei und schm. bei 192—193°; ll. in h. W., A., Aceton, Eg.; wl. in k. Ä.; unl. Bzl., Lg. — Ein *isomeres* *Pentaoxybenzophenon* (II.) wird in sehr geringer Menge



aus Galluss. und Brenzkatechin erhalten. Feine, gelbe Nadeln aus W., die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, von denen sie eines schon im Exsikkator, das zweite bei etwa 120° abgeben; F. 266°; ll. in h. W., verd. A., Aceton; unl. in Ä., Bzl., Lg.; wl. in k., zll. in h. Eg.; die Lg. in k. konz. Schwefels. ist rot; beim Erhitzen derselben tritt Spaltung der Substanz in Protokatechus., $C_6H_3(OH)_3 \cdot COOH$, u. Pyrogallol ein. — Ein *Tetraoxybenzophenon* der Formel III. wird beim etwa einstündigen



Erhitzen von 1 Tl. Protokatechus. mit 1 Tl. Resorcin und 3 Tln. $ZnCl_2$ auf 140° gewonnen. Braungelbe Kryställchen aus W.; die 2 Mol. H_2O enthalten, welches sie bei 115—120° verlieren; F. 199°; ll. in A., Ä., Aceton, Eg., weniger in W., awl. in Bzl., unl. in Lg.; die wss. Lsg. fluoresziert grün. — Ein *Tetraoxyphenylnaphthylketon* (IV.) wird erhalten, wenn man 1 Teil β -Oxynaphtoës. vom F. 216° mit je 3 Teilen Pyrogallol und $ZnCl_2$, so lange bei 145° verschmilzt, bis die M. fest geworden ist. Gelbe, kleine Krystalle aus verd. A., bez. feine Nadeln aus Eg.; F. 287—289°; ll. in Aceton, weniger in A.; unl. in Lg., Ä., Bzl. — Nach dem gleichen Verf. entsteht aus der β -Oxynaphtoës. und Resorcin ein Körper, der erst oberhalb 360° schm., in Phenol ll., in h. A. oder Eg. weniger, in h. W., Ä., Aceton, Bzl., Lg. dagegen unl.

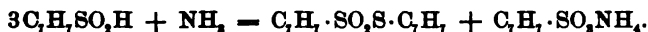


ist. Er erwies sich durch die Analyse als ein Gemisch des *Trioxyphenylnaphthylketons* (V.) mit dem Anhydrid desselben, dem *Oxyxanthon* (VI.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2590—95. 22/11. [3/11.] 1897. Chemie-Schule. Mülhausen i/E.) STELZNER.

A. Collet, *Über einige Halogenderivate des Methylphenylketons*. Chloracetylchlorid und Bromacetylchlorid reagieren in Ggw. von $AlCl_3$ leicht auf Monochlor- u. Monobrombenzol unter B. von Dichlor-, Dibrom- u. Chlorbromderivaten des Methyl-

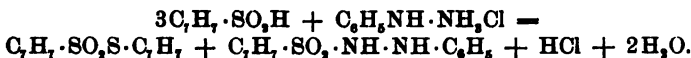
phenylketons. Ein Gemenge von molekularen Mengen des Säurechlorids und des chlorierten, resp. bromierten KW-stoffs wird in CS_2 gel., mit einem der Menge des Halogenderivates gleichen Gewicht AlCl_3 versetzt und nach Vollendung der Rk. in der Kälte auf dem Wasserbad erhitzt. Das durch Einw. von H_2O sofort in festem Zustand ausgeschiedene Keton wird aus sd. A. umkrystallisiert. — *Chlormethyl-p-chlorphenylketon*, $\text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$, aus 30 g Chloracetylchlorid, 30 g Monochlorbzl. u. 30 g AlCl_3 gewonnen, feine, farblose Nadeln, F. 101–102°, giebt bei der Oxydation mit KMnO_4 p-Chlorbenzoes., F. 235–236°. — *Chlormethyl-p-bromphenylketon*, $\text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}$, aus 30 g Chloracetylchlorid, 42 g Monobrombzl. und 35–40 g AlCl_3 , farblose, glänzende Nadeln, F. 116–117°, ll. in w. A., giebt mit KMnO_4 p-Brombenzoes., F. 251°. — *Brommethyl-p-chlorphenylketon*, $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$, farblose, glänzende Nadeln, F. 96–96,5°, giebt mit KMnO_4 p-Chlorbenzoes. — *Brommethyl-p-bromphenylketon*, $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}$ feine farblose Nadeln, F. 109–109,5°, ll. in w. A., giebt bei der Oxydation mit KMnO_4 p-Brombenzoes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 717–19. [8/11*. 1897.]) HESSE.

A. Hälasig, Beiträge zur Kenntnis der *p*-Toluolsulfinsäure. Vf. hat das Verhalten der *p*-Toluolsulfinsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$, gegen Ammoniak u. seine Abkömmlinge, Amine, Hydrazine, Hydroxylamine, Ketoxime und Aldoxime, untersucht. — I. Einw. von Aminen. NH_3 wird in äth. Lsg. einfach addiert zum Ammoniumsalz, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{NH}_4$, wasserhelle Nadelchen aus A., F. 175°, ll. in W., unl. in Ä. Dagegen erhält man in sd. Bzl.-Lsg. durch NH_3 *p*-toluolsulfonsaures Ammonium, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{NH}_4$ (wasserhelle Nadeln aus A., F. 76°, zll. in A., Ä. u. Bzl., unl. in W.) neben *p*-Toluolsulfoxyd nach der Gleichung:



Aromatische Amine werden in alkoh. oder äth. Lsg. addiert zu den betreffenden Salzen der Sulfins.: *Anilinsalz*, $\text{C}_6\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, verfilzte, weiße Nadeln aus A., F. 118°, ll. in W., h. A. und Bzl., unl. in Ä.; färbt sich an der Luft und bei 80° braun; bei 160–200° destilliert Toluol, Anilin und W. ab, der Rückstand ist prachtvoll blau gefärbt, läßt sich aber weder krystallisieren, noch in brauchbare Derivate überführen. — *o*-Toluidinsalz, $\text{C}_6\text{H}_7\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, wasserhelle Nadelchen aus A., F. 124°, ist in Ä. unl., sonst dem vorigen ähnlich. — *p*-Toluidinsalz, $\text{C}_6\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, weiße Nadelchen aus A., F. 140°. — *m*-Xylidinsalz, $\text{C}_6\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, weiße, verfilzte Nadeln aus A., F. 129,5°.

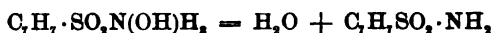
II. Einw. von Hydrazinen. *Phenylhydrazin* wird addiert zum Salz $\text{C}_6\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, feine Nadeln aus A., F. 159–160°, unl. in Ä. u. Bzl., wl. in h. W., h. A. und in Eg. — Aus *p*-Toluolsulfonchlorid und Phenylhydrazin erhält man in alkoh. Lsg. *Phenyl-p-toluolsulfamid*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, farblose Nadeln aus A., F. 155°, zll. in h. A., wl. in W., Bzl. und Ä. Dasselbe Prodd. entsteht aus *p*-Toluolsulfins. und Phenylhydrazinchlorhydrat neben *p*-Toluoldisulfoxyd:



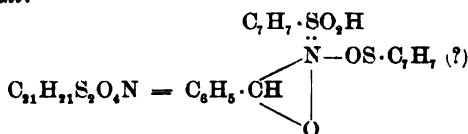
Hydrazinchlorhydrat addiert sich zum Salz $\text{C}_6\text{H}_7\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$, weiße Blättchen aus A., F. 107°, ll. in W. und A., wl. in Bzl. und Ä. — Durch *Hydrazinchlorhydrat* entsteht bei 100° neben *p*-Toluoldisulfoxyd eine Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_2$; wasserhelle Nadeln aus A., F. 180,5°; zll. in W., wl. in h. A., unl. in Ä. und Bzl. Sehr beständige Substanz; l. in Natronlauge, wird durch SS. unverändert abgeschieden, konz. Salzs. ist bei 150° ohne Einw., rote, rauchende HNO_3 greift erst in der Hitze langsam an; Na-Alkoholat spaltet unter B. von *p*-toluolsulfons. Natrium. Giebt ein *Benzoylderivat* vom F. 202,5°. Eine Konstitutionsformel läßt sich für die Verb. nicht aufstellen. — *α*-Methylphenylhydrazin liefert in alkoh. Lsg. ein Salz $\text{C}_6\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}\cdot$

$\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CN}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, seidenglänzende Nadelchen aus A., F. 126°, zl. in W., h. A. und Bzl., unl. in Ä. Geht beim Erhitzen der wss. Lsg. über in eine *Verbindung* $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_2$, F. 132°, zl. in h. A., wl. in Ä., unl. in W. und Bzl.; zers. sich beim Kochen mit Natronlauge.

III. Einw. von Hydroxylamin u. deren Abkömmlingen auf p-Toluolsulfinsäure. *Hydroxylamin* addiert sich in wss. Lsg. zu einem Salz, das sich beim Eindampfen nach der Gleichung:



in *p-Toluolsulfonamid* (F. 132°) umwandelt. — Beim Verschmelzen von β -*Dibenzylhydroxylamin* mit 2 Mol. p-Toluolsulfins. erhält man unter komplexer Rk. Benzaldehyd, p-Toluoldisulfoxyd, Benzylisobenzaldoxim, *p-toluolsulfinsaures β -Benzylhydroxylamin*, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{OH})\text{H}$, kleine Blättchen, F. 176°, ll. in W. und A., wl. in h. Bzl., unl. in Ä., Lg. etc., und *p-toluolsulfinsaures β -Dibenzylhydroxylamin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{N}$, Krystallmehl aus W., F. 156°, wird aus A. durch Ä. nicht gefällt. — Durch Zusammenschmelzen von *Acetoxim* mit p-Toluolsulfins. erhält man *p-toluolsulfinsaures Ammonium*, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{NH}_4$, und *p-Toluolsulfonamid*; in alkoh. Lsg. entsteht neben dem Ammoniumsalz das *p-Toluoldisulfoxyd*. — Das Ammoniumsalz und das Sulfonamid entstehen auch beim Verschmelzen der p-Toluolsulfinsäure mit α -Benzaldoxim (neben Benzaldehyd); in siedender Eg.-Lsg. bildet sich aber ein *Kondensationsprodukt*:



kleine Nadeln, F. 124°; läßt sich nicht umkrystallisieren; wl. unter Zers. in sd. Eg., unl. in anderen Mitteln. Ist gegen konz. Salzs. sehr beständig; W. zerlegt bei längerem Kochen in Benzaldehyd, p-Toluolsulfonamid u. p-Toluolsulfinsäure. (J. pr. Chem. [2] 56. 213—41. 9/10. 1897. Dresden. Organ. Lab. der techn. Hochschule.)

RASSOW.

E. von Meyer, *Notiz über Abkömmlinge der p-Toluolsulfinsäure*. *p-Toluolsulfinsäure* liefert mit *Diazobenzolsalzen* eine *Verbindung* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$; gelbe Krystalle, F. 94,5°, l. zers. in der Wärme; geht durch Anilin (Methyl- u. Dimethylanilin, ebenso Chinolin) in alkoh. Lsg. über in eine *Verbindung* $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 > \text{N} \cdot \text{NHSO}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (?) über; farblose Nadeln, F. 198° (Vers. von Jenichen).

Hydroxylaminderivate der p-Toluolsulfinsäure untersucht Naecke. (J. pr. Chem. [2] 56. 272. 9/10. [9/10.] 1897. Dresden. Organ.-chem. Lab. der techn. Hochschule.)

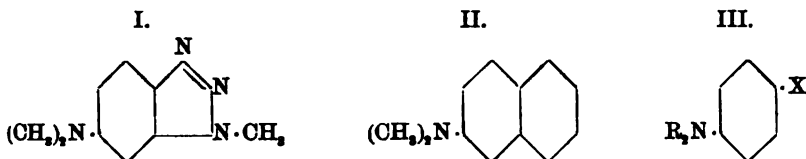
RASSOW.

C. Ris und C. Simon, *Über p-Dinitrodibenzyldisulfosäure*. Bei der Einw. von NaOH auf p-Nitrotoluol-o-sulfosäure erhielt BENDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 422; C. 95. I. 833) neben Azoxystilbendisulfosäure auch *p-Dinitrodibenzyldisulfosäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{SO}_3\text{H})_2$, allerdings durch weitere Einw. von Alkali bereits etwas verändert. Die reine Substanz kann man bequem wie folgt darstellen: Man löst 100 g p-nitrotoluolsulfos. Na in 600 ccm h. W. und fügt 800 ccm einer 2% unterchlorige S. enthaltenden Lsg. von Na-Hypochlorit, sowie 500 g NaOH von 40° Bé. hinzu, dann erhitzt man unter Umrühren auf 70° und kühlt nach wenigen Minuten durch Einwerfen von Eis rasch auf 30° ab. Das Na-Salz erhält man aus W. in farblosen, glänzenden Nadelchen oder Blättchen; wl. in k., sl. in h. W.; von organischen Reduktionsmitteln, wie Phenylhydrazin oder Pyrogallol, wird die alkal. Lsg.

rot gefärbt; weit oberhalb 300° verpufft das Salz. — Das Ba-Salz ist ein wl., kristallinisches Pulver. — Saure Reduktionsmittel führen zu einer wl. *p*-Diamidodibenzyldisulfosäure, $C_{14}H_{16}(NH_2)_2 \cdot (SO_3H)_2$, die im Unterschied zu der Diamidostilbendisulfosäure Tetrazofarbstoffe liefert, die zur Pflanzenfaser nur eine sehr geringe Affinität zeigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2618—20. 22/11. [11/11.] 1897. Lab. d. Fabrik von J. R. GREGY & Co. Basel.) STELZNER.

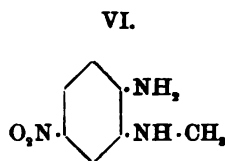
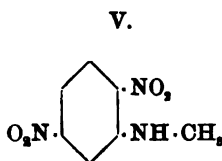
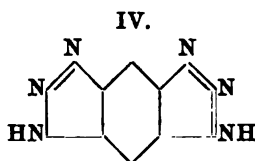
A. Edinger, *Über die Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine*. Die schwefelhaltige Verb., welche Vf. früher durch Einw. von Chlorschwefel auf Chinolin dargestellt hat, wird als *Thiochinanthren*, $NC_6H_5 < \begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix} > C_6H_5N$, angesprochen, denn die Molekulargewichtsbestimmung bestätigt die obige Formel, und die Base erweist sich als beständig bei der Sublimation. Thiochinanthren ist im Gegensatz zu seiner Muttersubstanz, dem Chinolin, ungiftig. Analoge Schwefelbasen entstehen bei der Einw. von Chlorschwefel nur aus solchen Basen, in denen das Stickstoffatom so funktioniert wie beim Chinolin. Schwefelbasen entstehen nicht aus den Oxychinolinen, dem Isochinolin u. dem Pyridin. Diese Bk. benutzt Vf. zu einer analytischen Unterscheidung der erstgenannten Basen von den letzteren. Bei der Einw. von Chlorschwefel auf o-Toluchinolin wird merkwürdigerweise aus dem letzteren stets die Methylgruppe abgespalten und durch Schwefel oder Chlor ersetzt, so daß Derivate des Chinolins entstehen. Aus o-Toluchinolin und S_2Cl_2 entsteht bei 160—170° eine *schwefelhaltige Base*, $(C_6H_5NS)_2$, F. über 360°, weiße Blättchen aus Eg., welche durch HNO_3 (D. 1,13) zu Nikotina. oxydiert wird. Diese Base ist gegen Reduktionsmittel, auch gegen Sublimation über Kupferspäne, beständig, aber mit der Schwefelbase aus Chinolin dem Thiochinanthren nicht identisch. Bei der Einw. von SCl_2 auf o-Toluchinolin entsteht dieselbe Schwefelbase, F. über 360°, neben zwei gechlorten Prodd., nämlich dem *B-1,3-Dichlorchinolin*, Nadeln, F. 103—104°, von LA COSTE, dessen Platindoppelsalz sich bei 245—250° zers., und einem *Tetrachlorchinolin*, F. 121°, l. in Eg., swl. in SS. Chlorschwefel bildet mit Isochinolin *Trichlorisochinolin*, F. 124°, mit o-Oxychinolin das *Dichloroxychinolin*, F. 179°, mit p-Oxychinolin *Monochloroxychinolin*, F. 187°. (J. pr. Chem. [2] **56**. 273—82. 20/11. [Sept.] 1897. Freiburg i. Br. Lab. d. medicin. Fakultät.) FROMM.

Joh. Pinnow u. E. Koch, *Über Amidoaximidobenzol*. Da das Dimethylamido-methylaximidobenzol (I.) von N_2O_5 in einen Nitrokörper übergeführt wird, so ist es, seiner Konstitution nach, nicht dem Dimethyl- β -naphtylamin (II.), welches von salpetriger S. in o-Stellung zur $(CH_3)_2N$ -Gruppe nitrosiert wird, vergleichbar, sondern den p-substituierten Dialkylanilinen (III.), welche N_2O_5 in o-Stellung nitriert. Des-

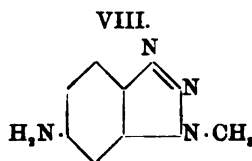
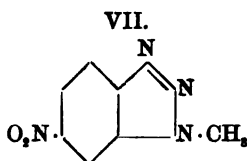


halb ist für das Diazimidobenzol nicht eine phenanthrenähnliche, sondern eine anthracenähnliche Formel (IV.) anzunehmen, wie dies von NIETZKI und PRINZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2758; **C**. **94**. I. 273) geschehen ist. — Verreibt man 100 g *Dinitromethylanilin* (V.) mit 1 l A., fügt $\frac{1}{2}$ l Ammoniak (D. 0,91) hinzu und leitet H_2S in kräftigem Strom ein, bis die gelben Teilchen verschwunden sind, so erhält man ein *Amidonitromethylanilin* (VI.), das mit Hilfe seines Chlorhydrats von überschüssigem S und der isomeren Base befreit wird. Giebt man zu seiner eisgekühlten Lsg. in Salpetersäure Nitrit, so gewinnt man das *Nitromethylaximidobenzol* (VII.)

(F. 163°; vgl. ZINCKE, HELMERT, J. pr. Chem. [2] 53. 91; C. 96. I. 644); letzteres wurde durch Sn + rohe Salzs. zum *Amidomethylazimidobenzol* (VIII.) reduziert. Glänzende Schuppen aus A. oder Bzl.; F. 180°; ll. in h. A., Aceton, Bzl., CHCl_3 , W.; mäßig l. in den k. Solvenzien; unl. in Ä., Lg. — Chlorhydrat, $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$, F. 249°; zll. in h. W.; verliert bei 100° oder in viel W. Salzs. — Sulfat, $2\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Haarfeine Nadeln; F. 292°. — Pikrat, $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Seidenglänzende, citronengelbe Nadeln, F. 237°. — Acetylverb., $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4 \cdot \text{COCH}_3$. Kurze, atlasglzde.

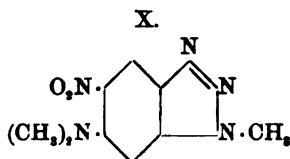
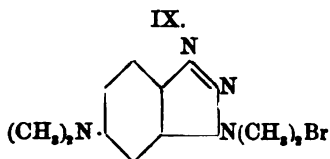


Nadeln aus W., F. 237°; mäßig l. in h. W., leichter in A. — Benzoylprod., $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$. Stark glänzende Blättchen aus A., F. 228,5°; sll. in h. Aceton, A., CHCl_3 , Essigester; fast unl. in Bzl., Ä. — *Methylazimidophenylharnstoff*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Glänzende Krystalle aus A., die bei 300° noch nicht schm.; unl. in W., Bzl.; zll. in h. A. — *Methylazimidocarbonilid*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Prismen aus Methyl-

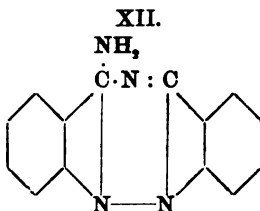
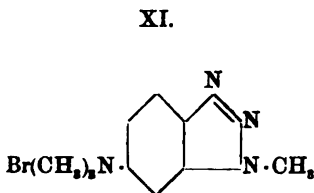


alkohol, die bei 305° noch nicht schm.; ll. in h. Alkoholen; zll. in h. Bzl., Essigester, W.; unl. in Ä., CHCl_3 , Lg. — *Methylazimidosulfocarbonilid*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Schuppen aus A., F. 227–228°; unl. in Ä., W.; zll. in h. A., Aceton, Bzl., CHCl_3 , Essigester. — Erhitzt man Amidomethylazimidobenzolbromhydrat (F. 237°) mit Methylalkohol 16 Stdn. auf 130–135°, so resultiert *Dimethylamidomethylazimidobenzolbrommethylat* (IX.) (hellgelbe Nadeln aus Amylalkohol oder A. + Ä., F. 262°; ll. in W., h. Alkoholen; sonst wl. oder unl. — Pt-Doppelsalz, derbe, gelbbraune Prismen). — Das analoge *Chlormethylat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$, wurde aus dem Brommethylat durch Einw. von Pb-Acetat in alkoholischer Lösung, Entfernen des Pb mittels H_2S und Eindampfen mit Salzs. dargestellt; es giebt mit HgCl_2 atlasglänzende Nadeln eines Doppelsalzes, das bei 205° schm., in h. HCl zll. ist und mit W. dissociert, mit Pikrinsäure ein Pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, in Form stark glänzender Nadeln aus A. vom F. 169–170°. — Aus dem Brommethylat wurde nach einem neuen Verf. — 9–10-stünd. Erhitzen der quaternären Base mit NH_3 vom D. 0,91 auf 180 bis 185° — das *Dimethylamidoylmethylazimidobenzol* (I.) oder *Methylazimidodimethylanilin* gewonnen. Häufig sternförmig gruppierte Nadeln aus Lg., F. 90°; mit Ausnahme von k. Lg. in organischen Solvenzien ll. mit veilchenblauer Fluoreszenz; färbt sich an der Luft bald grün. — HgCl_2 -Doppelsalz, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$. Zugespitze Prismen, F. 174–175° unter Gelbfärbung. — SnCl_4 -Doppelsalz, Nadeln. — Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Krystallisiert aus A.; F. 180–181°. — In salzsaurer Lösung wird die Base durch NaNO_2 in *Nitromethylazimidodimethylanilin* (X.) (orangerote Prismen mit aufgesetzten Pyramiden aus Methylalkohol; F. 141°; ll. in Aceton, CHCl_3 , k. Bzl., Alkoholen; wl. in k. Lg.; l. in 250 Tln. sd. W.; indifferent gegen Formaldehyd; KOH spaltet, ähnlich wie beim α -Dinitrodimethylanilin, Dimethylamin ab) übergeführt; nebenher entstehen hellbraune Krystalle (aus W.) vom F. 191°, die

vermutlich *Methylaximidonitrophenylmethylnitrosamin*, $C_7H_7N_5(NO_2) \cdot N(NO) \cdot CH_3$, sind. — Bei der Reduktion des Nitrokörpers mit Zn-Staub + Essigs. (+ etwas $SnCl_2$) scheidet sich das $ZnCl_2$ -Doppelsalz des analogen *Amidomethylaximidodimethylanilins*, $C_9H_{10}N_5 \cdot HCl \cdot ZnCl_2$, ab. Zu Warzen vereinigte Nadeln aus salzsäurehaltigem A.; F. 276°; oxydiert sich leicht; giebt mit $FeCl_3$ die Phenazinkrk. — Sowohl das Dimethylamidomethylaximidobenzol, wie auch das Amidomethylaximidobenzol (VIII.) geben mit Diazobenzolsulfos. Farbstoffe; das Ca-Salz der letzteren Farbs., *amidomethylaximidobenzolaxobenzolsulfosaures Calcium*, $(C_7H_7N_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2 \cdot Ca$, krystallisiert aus W. in orangefarbenen Nadeln, die bei 300° noch nicht schm. —



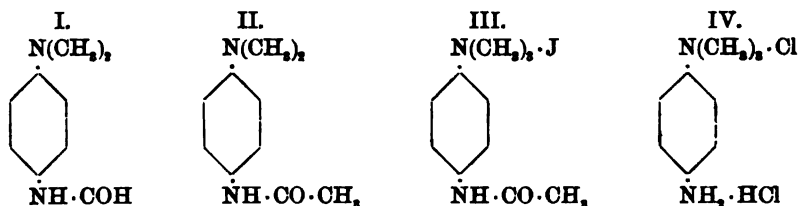
Nebenprod. bei der Darst. des Dimethylamidomethylaximidobenzolbrommethylats (IX.) ist das isomere *Trimethylmethylaximidophenylumbromid* (XI.), welches in Form des $HgCl_2$ -Doppelsalzes, $C_{10}H_{10}N_4Cl \cdot HCl \cdot HgCl_2$ (Prismen mit aufgesetzten Pyramiden aus konz. Salzs.; F. 195°; dissociiert mit W. unter Gelbfärbung) isoliert wurde. — Zum Zwecke der Einführung von nur einer Methylgruppe in das Amidomethylaximidobenzol wurde das Bromhydrat desselben mit wss. Methylalkohol $4\frac{1}{2}$ Stunde auf 138—145° erhitzt. Durch $NaNO_2$ + HCl ließen sich aus dem Reaktionsprod. sehr geringe Mengen hellgelbbraune Nadeln oder Prismen abscheiden, die, mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 150,5—151,5° unter Zers. schm., in Aceton, $CHCl_3$, Essigester, h. Alkoholen, Bzl. ll., in Ä., h. W., Lg. mäßig l. waren, die LIEBERMANN'sche Rk. zeigten und wahrscheinlich *Methylaximidophenylmethylnitrosamin*, $C_7H_7N_5 \cdot N(NO) \cdot CH_3$, darstellten.



Bei der Einw. von salpetriger S. auf das von ihnen dargestellte Amidodiphenylpyrodiazolin (XII.) hatten PINNOW und E. MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 155; C. 95. I. 539) ein Nitrodiphenylpyrodiazolinol, $C_{14}H_7N_5(NO_2) \cdot OH$, erhalten. Da die erstgenannte Substanz sich den Säureamiden vielfach ähnlich verhält, wurde, um Aufklärung über die Stellung der NO_2 -Gruppe im Nitrodiphenylpyrodiazolinol zu gewinnen, die Einw. von salpetriger S. auf aromatische alkylierte Säureanilide untersucht. Hierbei ergab sich, daß bei der *Einwirkung von N_2O_5 auf Methylbenzamid* oder *Methylbenzulfamid*, $C_6H_5 \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, die Nitrogruppe in die p-Stellung zum Anilinrest tritt. Die im ersten Fall erhaltene Verb. erwies sich als identisch mit dem *Methylbenzannitramid* von HESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 686) Da diese Substanz von 67%ig. Schwefelsäure in Benzoës. und p-Nitromethylanilin, $(O_2N)_4 \cdot C_6H_4 \cdot (NH \cdot CH_3)_2$, gespalten wird, ist ihr die Konstitution $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2)_4$ zuzuschreiben. — p-Oxybenzaldehyd wurde von N_2O_5 in *m-Nitro-p-oxybenzaldehyd* vom F. 143,5—144,5°, p-Nitrophenol in *α-Dinitrophenol* vom F. 113,5

bis 114,5° übergeführt, doch waren die Ausbeuten an Nitroprodd. nicht besser, als die auf anderen Wegen erhaltenen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2850—60. 13/12. [25/11.] 1897. II. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Joh. Pinnow und E. Koch, Über Derivate des *p*-Amidodimethylanilins. J. PINNOW u. C. PISTOR haben früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 603; C. 94. I. 735) gezeigt, daß bei der Einw. von CH_3J auf *p*-Formylamidodimethylanilin (I.) die CHO -Gruppe verdrängt und Tri-, bezw. Pentamethyl-*p*-phenylendiaminiodid erhalten wird. Erhitzt man jedoch *p*-Acetylamidodimethylanilin (II.) 10 Stdn. in benzolischer oder alkoh. Lsg. mit CH_3J auf 100°, so tritt keine Abspaltung des COCH_3 -Restes ein, sondern es entsteht lediglich ein Additionsprod., das *p*-Acetamidotrimethylphenyliumjodid (III.). Kurze, derbe Prismen aus Methylalkohol; F. 226°; ll. in W., h. Methylalkohol; mäßig l. in h. A. — Setzt man diese Verb. mit Pb-Acetat um, entfernt das Pb mit H_2S und dampft mit Salzs. ein, so erhält man salzsaures *p*-Amidotrimethylphenyliumchlorid (IV.). Glänzende, fächerförmig gruppierte Krystalle aus



Methylalkohol + Ä.; F. 219°; die Löslichkeit nimmt von W. über Methylalkohol zu A. ab; unl. in Ä., Bzl. — Das Salz ist zur Darst. wasserlösl. Azofarbstoffe verwendet worden (vergl. DRP. 87584; C. 96. II. 984). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2860 bis 2861. 13/12. [25/11.] 1897. II. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Emil Fischer, Über Hydurinphosphorsäure. Die Reduktion des Trichlorpurins (I) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2220; C. 97. II. 1004) mit farblosem HJ (D. 1,96) + PH_3J ergab nicht das erwartete Purin (II), sondern das Jodhydrat einer Base, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{PO}_3$, die beim Erwärmen mit verd. HCl Phosphors. abspaltet und ein den Amidophosphors. analoges Derivat einer Base C_4HN_4 sein dürfte. Vf. formuliert die S. deshalb $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{PO}_3\text{H}_2$ und nennt sie *Hydurinphosphorsäure*; in freiem Zustande war die Substanz nicht isolierbar. — Jodhydrat, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{PO}_3\text{H}_2) \cdot \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$. Durchsichtige, vierseitige Platten aus verd. HJ; zers. schon unter 100°; zll. in w. W.;

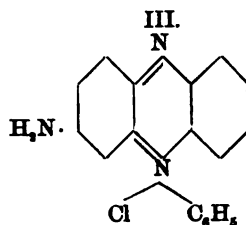
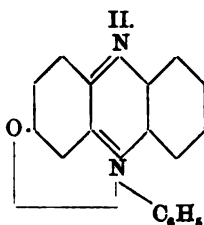
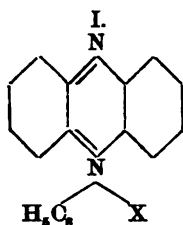


diese Lsg. färbt sich sehr schnell rot. — Chlorhydrat, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{PO}_3\text{H}_2) \cdot \text{HCl}$. Farbloses, krystallinisches Pulver; zll. in W. von 50°; die wss. Lsg. färbt sich bei weiterem Erwärmen tief rot und scheidet beim Kochen einen schwarzen, amorphen Niederschlag ab, während die Farbe der Flüssigkeit in ein schmutziges Braunrot übergeht. Ähnlich verhält sich die alkoh. Lsg. Übergießt man die Salze mit NH_3 oder stark verd. Barytwasser, so lösen sie sich zunächst farblos; bald jedoch wird die Fl. rosa, dann violettrot und schließlich, dem KMnO_4 ähnlich, tief purpurn. — Die Salze reduzieren ammoniakalische Ag-Lsg. schon in der Kälte, FEHLING'sche Lsg. färben sie dunkelviolett u. scheiden aus derselben beim Kochen einen schmutzigen Nd. ab.

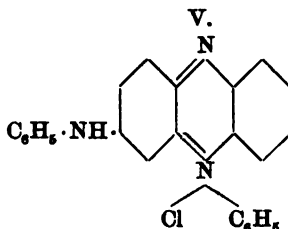
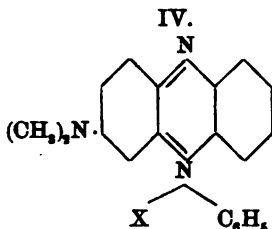
Ein ähnliches Prod. läßt der Zusatz von NaNO_2 zur wss. Lsg. des Chlorhydrates entstehen. — Beim Erwärmen mit 14%iger Salzs. wird das Chlorhydrat völlig zers.; die entstehende Lsg. enthält viel NH_4Cl u. Phosphors., jedoch keine phosphorige S. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. der Wiss. Berlin 1897. 44. 932—35. 11/11. [4/11.*])

STELZNER.

F. Kehrman und W. Schaposchnikoff, *Über Salze des Phenylphenazoniums und Phenylnaphthophenazoniums, sowie über die Einwirkung von Alkalien u. Aminen auf dieselben.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2316. 2967; C. 96. II. 1108; 97. I. 286.) Die Rk. zwischen den Salzen der in der Überschrift genannten Basen und KOH , NH_3 , Aminen verläuft in der Weise, daß OH , NH_2 , NHR etc. zunächst 1 H-Atom des Kernes ersetzen; die durch den freiwerdenden H erzeugte Hydrazoniumverb. oxydiert sich in der alkal. Fl. durch den O der Luft wieder zu der Asoniumverb., welche von neuem der Einw. der Basen unterliegt, und so läuft der Prozeß, wenn auch keineswegs glatt, weiter, bis das Asonium aufgebraucht ist.

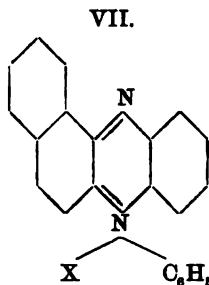
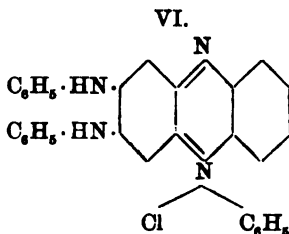


(Vgl. auch O. FISCHER und E. HEPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1827; C. 97. II. 768.) — *Phenylphenazoniumsalze* (I.). Dichromat, $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$, ockergelbe, kleine Prismen aus W. — Pt-Salz, $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2)_2 \cdot \text{PtCl}_6$, braungelbes, glitzerndes Krystallpulver; in h. W. mit rotgelber Farbe l. — Au-Salz, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_4$, ockergelber Nd.; fast unl. in W. — Jodid, HgCl_2 -Doppelsalz und Pikrat bilden braune, bezw. orangegelbe Ndd., die in W. wl., in A. etwas mehr l. sind. — Löst man das früher beschriebene Fe-Doppelsalz in verd. A., übersättigt mit NaOH , filtriert und leitet durch die sich schnell rötende Fl. während mehrerer Stunden Luft, so erhält man in einer Ausbeute von etwa 50% das von JAUBERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 275; C. 95. I. 690) aus Aposafrafin zuerst dargestellte *Aposafrafin* (II.), goldglänzende,



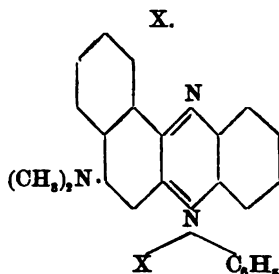
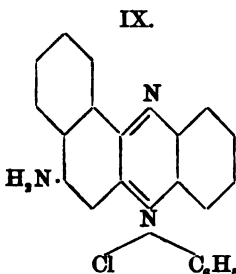
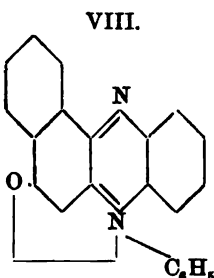
rubinrote Blättchen aus Bzl., F. 242°. — Setzt man das Fe-Salz in gleicher Weise mit alkoh. NH_3 um, so erhält man *Aposafrafinchlorid* (III.), bei Verwendung von Dimethylamin *Dimethylaposaframinsalze* (IV.), von welchen folgende beschrieben werden: Nitrat, $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_5 \cdot \text{NO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, schwarzviolette Nadelchen, bezw. bronzeglänzende Prismen aus mit HNO_3 angesäuertem W.; ll. in W. und A. mit schön violetter Farbe. — Pt-Salz, $(\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{PtCl}_6$, bronzeglänzende Krystallkörner; unl. in k. W. — Dichromat, $(\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_5)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$, braunviolett Krystallpulver. — Die Lsg. der Salze in engl. Schwefels. ist blaugrün, nach Zusatz von W. violett. — Alkalien

fällen aus den Legg. der Salze keinen Nd., da die freie Base im W. all. ist; erhitzt man zum Sieden, so entstehen Aposafraon u. Dimethylamin. — *Phenylaposafranchlorid* (V.), welches O. FISCHER u. HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1831; C. 97. II. 789) aus Chlorphenylphenazoniumchlorid und Anilin erhalten haben, bildet sich, neben *Anilidophenylaposafranchlorid* (s. u.), aus dem Fe-Salz und Anilin. — Die Leg. in engl. Schwefels. ist grün, nach dem Zufügen von W. violett. — Chlorhydrat,



blauviolette Nadelchen aus HCl; ll. in W. — Pt-Salz, $(C_{24}H_{18}N_2)_2 \cdot PtCl_6$, indigoblauer, kupferglänzender, fein krystallinischer Nd. — Anilidophenylaposafranchlorid (VI.), metallgrün glänzende Krystallkörner aus A.; unl. in W., l. in A. mit fuchsinroter, in engl. Schwefels. mit violetter Farbe.

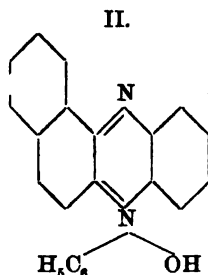
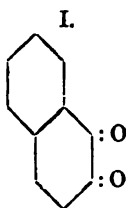
Wendet man die gleichen Rkk. auf *Phenylaphtophenazoniumsalze* (VII.) an, so erhält man folgende Verbb.: *Rosindon* (VIII.), wurde aus Bzl. in goldglänzenden, das Licht mit roter Farbe durchlassenden Täfelchen vom F. 259° erhalten. — Das in der ammoniakal. Leg. erhaltene *Rosindulinchlorid* (IX.) zeigte die von O. FISCHER und HEPP angegebenen Eigenschaften. — Von *Dimethylrosindulinsalzen* (X.) werden die folgenden erwähnt: Nitrat, $C_{24}H_{20}N_2 \cdot NO_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O$, grünglänzende Prismen aus mit



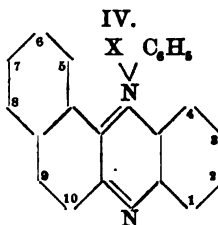
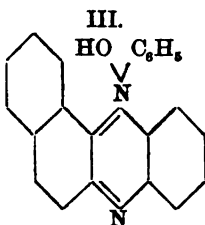
HNO_3 angesäuertem W.; ll. ohne Fluoreszenz in W. und A. mit gelbstichig fuchsinroter, in engl. Schwefels. mit blaugrüner, nach dem Verdünnen mit W. roter Farbe; spaltet sich in alkal. Fll. ziemlich leicht in Rosindon u. Dimethylamin. — Pt-Salz, $(C_{24}H_{20}N_2)_2 \cdot PtCl_6$, rotvioletter, krystallinischer Nd.; swl. in W. — Dichromat, $(C_{24}H_{20}N_2)_2 \cdot Cr_2O_7$, dunkelroter, krystallinischer Nd.; kaum l. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2620—28. 22/11. [30/10.] 1897. Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

F. Kehrman und Wilhelm Helwig, *Über die Salze des Phenylisonaphtophenazoniums und die Einwirkung von Aminbasen auf dieselben*. Bei der Kondensation von β -Naphtochinon (I) mit Phenyl-o-phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$, entstehen neben einander zwei isomere Azoniumkörper: Die Verb. II, die auch durch Entamidieren des Rosindulins und dem NIETZKI-OTTO'schen Isomeren erhalten wurde (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2318. 2969; C. 96. II. 1108. 97. I. 286), zu nur 2%, u.

als Hauptprod. *Phenylisonaphthophenazoniumhydroxyd* (III), welches bereits durch Entazotierung aus dem blauen Isorosindulin gewonnen und kurz beschrieben wurde (LIEBIG's Ann. 290. 275; C. 96. I. 911). — *Salze des Phenylisonaphthophenazoniums*: Fe-Doppelsalz: $C_{22}H_{16}N_2Cl \cdot FeCl_4$. Orangegelbe, glänzende, blättrige Krystalle aus A.; F. 200,5°; ll. in W.; zll. in A., Eg. mit orangegelber, in engl. Schwefels. mit rotvioletter Farbe ohne Fluoreszenz. — Nitrat, $C_{22}H_{16}N_2 \cdot NO_3$. Derbe, rotgelbe, K-Dichromat ähnliche Krystalle; zers. sich dicht oberhalb seines F. 229°; ll. in W. und A. mit rotgelber, in engl. Schwefels. mit violetter, nach dem Verd. mit W. gelbroter Farbe. — Pt-Salz $(C_{22}H_{16}N_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangerotes Krystallpulver. — Au-Salz, $C_{22}H_{16}N_2 \cdot AuCl_4$, F. 240°. — Dichromat, $(C_{22}H_{16}N_2)_2 \cdot Cr_2O_7$. Scharlachrotes Krystallpulver; wl. in k., zll. in h. W. — Jodid. Dunkelbrauner, in W. unl., krystallinischer Nd. — $HgCl_2$ -Doppelsalz. Rotgelbe, glänzende Prismen aus viel A. — Die Einw. von Basen auf die Verb. III verläuft analog derjenigen auf Phenylphenazonium und Phenylisnaphthophenazonium (vgl. das voranstehende Ref.); die NH_2 -, bez. $N(CH_3)_2$ - oder $NH(C_6H_5)$ -Gruppe tritt an die in dem Schema IV mit 3 bezeichnete Stelle. —



3-Aminophenylisonaphthophenazoniumchlorid (Isorosindulinchlorid No. 4). Violettrote Nadeln aus wenig W.; ll. in W. u. A. mit fuchsinroter Farbe u. roter Fluoreszenz; die braunviolette Lsg. in engl. Schwefels. färbt sich auf Zusatz von W. grün, dann blaugrün und schließlich violett. — Die durch Alkalien abgeschiedene Base ist ein rotvioletter, flockiger Nd., der sich in Ä. mit fuchsinroter Farbe löst. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{16}N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Violette Nadelchen; swl. in W. — Nitrat. Kupferglänzende flache Prismen; zll. in W., wl. in verd. HNO_3 . — KJ fällt aus der Lsg. des Chlorids einen rotvioletten, flockigen, in h. W. zll. Nd., $HgCl_2$ rotviolette, in W. kaum l. Nadelchen, $K_2Cr_2O_7$ violettbraune, fast unl. Flocken. Die Lsgg. sämtlicher Salze

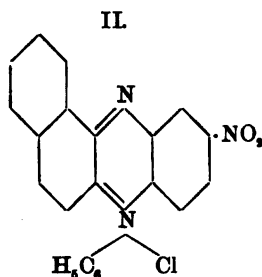
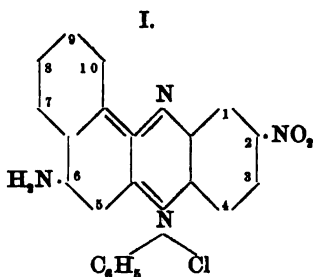


schmecken bitter. — *3-Dimethylaminophenylisonaphthophenazoniumsalze*. (*Dimethylisorosindulin*). Nitrat, $C_{24}H_{20}N_3 \cdot NO_3$. Kupferglänzende indigoblaue Prismen aus mit HNO_3 angesäuertem W.; F. 220° unter Zers.; ll. in W. u. A. mit blauer Farbe; die braune Lsg. in engl. Schwefels. wird beim Verdünnen mit W. grün, dann blau. — Au-Salz, $C_{24}H_{20}N_3Cl \cdot AuCl_4$. Violettblaue Krystalle; F. 200–203° unter Zers.; fast unl. in W. — Pt-Salz, $(C_{24}H_{20}N_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Dem vorigen ganz ähnlich. — *3-Phenylaminophenylisonaphthophenazoniumsalze* (*Phenylisorosindulin*). Chlorid.

$C_{22}H_{20}N_2Cl$. Schweres, kupferglänzendes Krystallpulver aus W.; fast unl. in k. W.; l. in h. W. oder A. mit dunkelblauer Farbe ohne Fluoreszenz; die braune Lsg. in engl. Schwefels. geht beim Verdünnen mit W. durch Grün in Blau über, wobei das Sulfat sich ausscheidet. — Nitrat. Fast unl. in W. — $K_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$, KJ fallen dunkelblaue, in W. unlösl. Ndd., Alkalien die freie Base als anfangs flockigen, jedoch bald krystallinisch werdenden Nd., der in W. kaum l. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2629—36. 22/11. [31/10.] 1897. Univ.-Lab. Genf.)

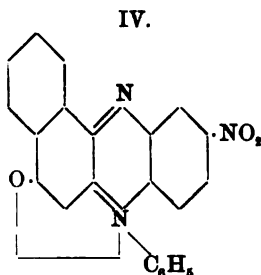
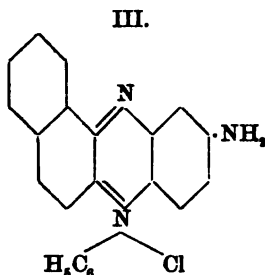
STELZNER.

F. Kehrman u. O. Feder, *Über das fünfte Isomere des Rosindulins*. Nach den Beobachtungen von F. RADEMACHER (Dissert., Berlin) erhält man das 2-Nitro-6-rosindulinchlorid (I), wenn man ein Gemisch von 5 g salz. Nitroaminodiphenylamin und $4\frac{1}{2}$ g Oxynaphtochinonimid in 400 ccm A. so lange im Sieden erhält, bis alles in Lsg. gegangen ist, dann 10 ccm konz. HCl hinzufügt und erkalten läßt. Die nach 2 Stdn. ausgeschiedene grünglänzende Krystallm. wird so lange mit viel W. und einigen Tropfen HCl ausgekocht, als noch etwas mit roter Farbe in Lsg. geht. Aus den vereinigten Auszügen wird das Chlorid durch konz. Salzs. als dunkelrotes, grünglänzendes, schweres Krystallpulver gefällt (Ausbeute: 70—80% der theoretischen). Dieses Nitroverb. ist in W. viel schwerer und mit gelbetichigerer Nuance l., als das Rosindulinchlorid selbst; die alkoh. Lsg. fluoresziert gelblich; die gelbgrüne Lsg. in engl. Schwefels. wird auf Zusatz von W. blaugrün, dann rot. — Aus dem Chlorid läßt sich mit nahezu quantitativer Ausbeute das 2-Nitrophenylnaphtophenazonium (II) erhalten, wenn man es in der eben ausreichenden Menge engl. Schwefels. unter Erwärmen löst, dann unter guter Kühlung W. zuzügt, bis die Fl. grünblau gefärbt erscheint, und alsdann so viel einer konz. wss. $NaNO_2$ -Lsg. einträgt, bis die Fl. intensiv blutrot geworden ist. Gießt man dann die M. in dünnem Strahl in das doppelte Vol. A., so entwickelt sich reichlich N, und nach zweistündigem Stehen kann man aus der gelbbraun gewordenen Fl. das Nitrophenylnaphtophenazonium mittels einer konz. Auflösung von $FeCl_3$ in verd. HCl als Fe-Doppelsalz, $C_{22}H_{14}N_2O_2Cl \cdot FeCl_3$, ausfällen, welches ein rotbraunes, sandiges Krystallpulver bildet. — Nitrat, $C_{22}H_{14}N_2O_2 \cdot NO_2$.



Metallgrüne Nadeln; II. in W. mit gelbroter Farbe; zers. sich schon bei 100° ; wird — wie auch andere Salze dieser Substanz — beim Erwärmen seiner wss. Lsg. in 2-Nitrorosindon (IV), einen roten flockigen Nd., umgewandelt, eine Rk., welche die Salze des Phenylnaphtophenazoniums selbst (vgl. die oben referierte Arbeit von KEHRMAN u. SCHAPOSCHNIKOFF) nur in alkal. Lsg. zeigen. — Chlorid, $C_{22}H_{14}N_2O_2Cl + 2H_2O$. Grüne Nadeln; beständiger und in W. leichter l., als das Nitrat; die rotviolette Lsg. in engl. Schwefels. färbt sich auf Zusatz von W. gelbrot. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{14}N_2O_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$, Dichromat, $(C_{22}H_{14}N_2O_2)_2 \cdot Cr_2O_7$, u. Au-Salz, $C_{22}H_{14}N_2O_2Cl \cdot AuCl_3$, bilden in W. unl., gelbrote Ndd. — Suspendiert man das Chlorid in wenig A. und fügt in rauchender Salzs. gel. $SnCl_4$ zu, so färbt sich die Fl. zunächst unter Bildung eines Hydrazoniumskörpers intensiv grün, darauf wird beim Erwärmen die NO_2 -Gruppe reduziert, und aus der nunmehr braunvioletten Lsg. krystallisiert das Sn-Doppelsalz

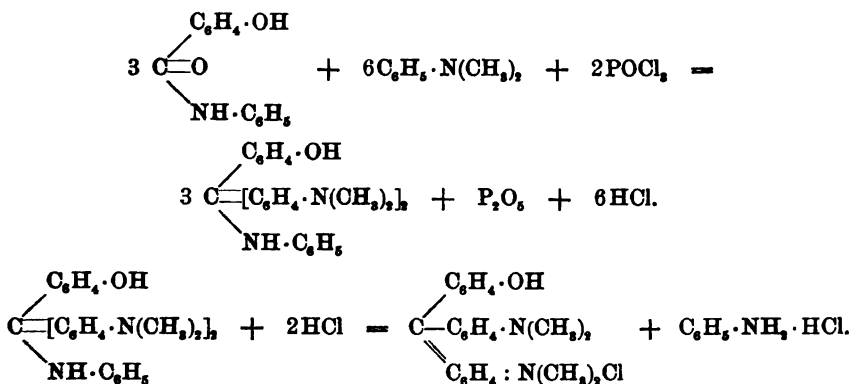
des 2-Aminophenyl-naphthophenazoniumchlorids (*Isorosindulinchlorids* Nr. 5) (III.) aus, welches man in viel sd. W. löst u. mit verd. Ammoncarbonatlg. nahezu vollständig umsetzt; dann filtriert man heiß, kocht den Nd. mehrmals mit kleinen Mengen W. aus und scheidet aus den vereinigten Filtraten das Chlorid mit NaCl ab. Dasselbe kommt aus mit Salzs. angesäuertem W. in glänzenden, schwarzvioletten Nadeln heraus, die in reinem W. ll., in salz- oder säurehaltigem jedoch wl. sind. Konz. Lsgg. zeigen



eine charakteristische braunviolette, verd. eine schmutzig violettrote Farbe; die rotviolette Lsg. in engl. Schwefels. wird auf Wasserzusatz gelbrot, dann violettrot. — Nitrat, $C_{22}H_{16}N_2 \cdot NO_2 + H_2O$. Grauviolette Nadeln; zll. in h. W., fast unl. in mit HNO_3 angesäuertem. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{16}N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Blauschwarze Nadelchen, unl. in W. — Jodid, graublauer, flockiger, in W. fast unl. Nd. — $HgCl_2$ -Doppelsalz. Grauviolette Nadelchen; swl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2637—41. 22/11. [1/11.] 1897. Univ.-Lab. Genf.)

STELZNER.

E. Noelting, *Eine neue Bildungsweise von Farbstoffen der Malachitgrünreihe*. Nach dem DRP. 41751 der Höchster Farbwerke und dem Zusatzpatent Nr. 42853 (vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, 1. 44 u. 597) vereinigen sich Benzanilid und Dimethylanilin in Ggw. von $POCl_3$ zu einem Auramin, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, welches bei der Spaltung mit verd. Salzs. Dimethylamidobenzophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, und Anilin liefert. Dagegen führt die gleiche Rk. zu *Farbstoffen der Malachitgrünreihe*, wenn man das Anilid der Benzoës. durch die *Anilide der Salicyl-, o-Kresotin- und o-Oxynaphtoësäure* ersetzt:



Der Farbstoff aus der o-Oxynaphtoësäure ist grün, in A. ll., in W. swl.; seine Sulfos. färbt Seide, Wolle oder tannierte Baumwolle gelbstichig grün. — Die orthoständige OH-Gruppe der drei SS. dürfte die Ursache dieses abnormen Verlaufes der Rk. sein, denn p-Oxy-, o-Nitro- und o-Amidobenzoës. gaben auf dem gleichen Wege

keine Derivate des Malachitgrüns. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2588—90. 22/11. [3/11.] 1897. Chemie-Schule. Mülhausen i. E.) STELZNER.

H. L. Wheeler, T. E. Smith u. C. H. Warren, *Über Diacylanilide*. Um zu prüfen, ob krystallographische Beziehungen zwischen Aniliden, welche die Formylgruppe $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ enthalten, zu anderen Aniliden bestehen, und ob hierdurch ein Licht auf die Konstitution der Formylverb. geworfen werden könne, wurden mehrere Diacylanilide dargestellt. *Formylbenzolsulfanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, wurde durch Einw. von Phenylformimidoäthylester auf Benzolsulfochlorid dargestellt; rhombische Säulen, $a:b:c = 0,8711:1:1,0993$. *Acetylbenzolsulfanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{COCH}_3 \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, wurde wie die übrigen Diacylanilide durch Einw. der Natriumsalze des Sulfanilids auf Säurechloride in trockenem Bzl. dargestellt. Die Krystalle sind große, monokline, hemimorphe Tafeln oder, aus konz. Lsgg., dünne Nadeln, F. $116,5^\circ$, $a:b:c = 1,225:1:1,4138$, $\beta = 64^\circ 56'$. *Propionylbenzolsulfanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{COCH}_2\text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, F. 115° , krystallisiert ebenfalls monoklin hemimorph und zeigt wie die Acetylverb. Pyroelektrizität. Der Habitus der Krystalle ist meist ein anderer als der der Acetylverb., so daß nur durch „geeignete Axenwahl“ krystallographische Beziehungen zwischen beiden hergestellt werden können; $a:b:c = 1,170:1:1,390$, $\beta = 65^\circ 2'$. Das Fehlen der Isomorphie mit der Formylverb. kann nicht als Beweis gegen die analoge Struktur angesehen werden, da die letztere aus der Darstellungsweise und aus der Zers. mit Alkali folgt.

n-Butyrylbenzolsulfanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{COC}_4\text{H}_9 \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, giebt derbe Prismen, F. $89-90^\circ$,

die nicht gemessen werden konnten. *Benzoylbenzolsulfanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, bildet monokline Nadeln oder Tafeln und ist nicht hemimorph oder pyroelektrisch, F. 114 bis 115° , $a:b:c = 0,8373:1:1,175$, $\beta = 55^\circ 44'$. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Benzolsulfanilid und von Benzolsulfochlorid auf Benzanilid wurde von KNIGHT (Amer. Chem. J. 19. 152; C. 97. I. 585) nicht Benzoylbenzolsulfanilid, sondern nur Dibenzanilid erhalten. Das muß dadurch erklärt werden, daß in beiden Fällen zuerst Benzoylbenzolsulfanilid entsteht, und daß dieses in Ggw. des entstandenen Chlorwasserstoffs zum Teil in Benzolsulfanilid verwandelt wird, welches in Ggw. von Benzoylchlorid leicht in Dibenzanilid übergeht. Letzteres verwandelt das übrige Benzoylbenzolsulfanilid in Dibenzanilid. Es geht dies daraus hervor, daß das von den Vf. dargestellte Benzoylbenzolsulfanilid mit trockenem HCl bei 180° zuerst Benzoylchlorid und dann Dibenzanilid bildet.

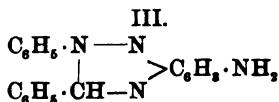
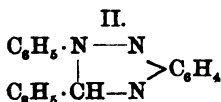
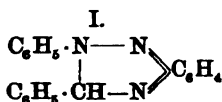
Benzolsulf- α -naphtalid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, bildet Nadeln, F. $168-169^\circ$. *Benzoylbenzolsulf- α -naphtalid*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, bildet kleine Krystalle, F. $193-194^\circ$. *Benzolsulf- β -naphtalid*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, krystallisiert aus verd. A. in kleinen, länglichen Tafeln oder flachen Nadeln, F. 97° . *Benzoylbenzolsulf- β -naphtalid*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, bildet dünne, weisse Nadeln, F. $161-162^\circ$. Das aus einer Mischung von Lg. und Ä. krystallisierte *Formanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCHO}$, ist monoklin; $a:b:c = 2,188:1:2,403$, $\beta = 85^\circ 6'$. Das Acetanilid ist nach BÜCKING rhombisch. (Amer. Chem. J. 19. 757—66. Novbr. 1897. Yale Univ.) BODLÄNDER.

Johannes Thiele u. Wilhelm Osborne, *Über Derivate des Proxans*. Durch Umsetzung von Diazoguanidinnitrat mit KCN haben die Vf. das *Diaxoguanidincyanid*, $\text{NC:N:N:NH}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}_2$, gelbliche, in W. swl. Nadelchen, die sich oberhalb 200°

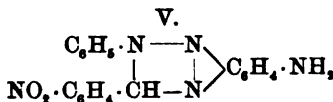
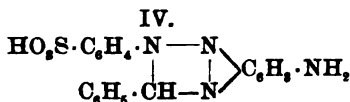
zersetzen, dargestellt. Diese Substanz ist, da sie die Gruppe $\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot$ enthält, ein Repräsentant der rein aliphatischen Diazoamidoverbb.; die üblichen Umwandlungen der CN-Gruppe ließen sich auch mit diesem Körper durchführen: Die Einw. von SS. ergab durch Anlagerung von W. das *Formamid-diazoamido-formamidin*, $\text{H}_5\text{N}\cdot\text{OC}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}_2$ (gelbe Nadeln mit 1 Mol. H_2O , die bei 140° verpuffen; das farbl. Chlorhydrat zers. sich bei 141°); der Imidoäther war leicht in das *Ameisensäure-äthylester-diazoamido-formamidin*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}_2$, gelbe Nadeln vom F. 162° , überführbar. Die letztgenannten Verbb. vereinigen sich mit schwefliger S. zu wl., krystallisierten, gegen Oxydationsmittel beständigen *Sulfosäuren*, denen die Formeln: $\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}_2$, bezw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}_2$ zukommen dürften. Diese SS. sind Derivv. des noch unbekannten Stickstoffwasserstoffes $\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, des *Prozans*; denselben oder einfachere Derivv. desselben aus den vorliegenden Substanzen abzuscheiden, gelang jedoch nicht; Vff. glauben deshalb, daß N_3H_5 , im Gegensatz zu N_3H_4 , eine sehr wenig beständige Verb. sein dürfte. — Reduziert man das obige Formamiderivat sehr vorsichtig, so erhält man eine äußerst zers. Verb., deren Abscheidung nicht gelang, da sie schon wenige Grade über 0° unter Gasentw. zerfällt; da sie aber durch Oxydation sich glatt in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln ließe, glauben Verff. an das Vorliegen des Körpers $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{NN}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}_2$, der ebenfalls ein Abkömmling des Prozans wäre. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2867—69. 13/12. [26/11.] 1897. Chem. Labor. d. Akad. d. Wiss. München.)

STELZNER.

E. Noelting u. F. Wegelin, Über einige Triaxinderivate des Chrysoïdins und des o-Amidoazotoluols. H. GOLDSCHMIDT und ROSELL haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 487; C. 90. I. 713) gezeigt, daß sich o-Amidoazoverbb. mit Benzaldehyd zu Phendihydrotriazinen vereinigen, denen die Konstitution I oder II zukommen dürfte; zu diazotierbaren u. deshalb zur Darst. von Azofarbstoffen verwendbaren Amidoderivaten dieser Substanzen sind die Vff. nun durch Vereinigung von Aldehyden mit Diamidoazokörpern vom Typus des Chrysoïdins [$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{NH}_2)_2$,²⁴⁾] gelangt.

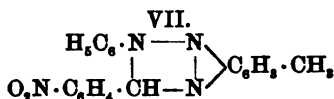
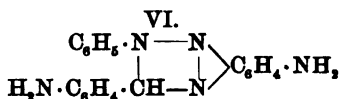


— **Amidodiphenylphendihydrotriazin (III.).** Darst.: Man löst 248,5 Teile salzs. Diaminoazobenzol in 2000 Tln. sd. Methylalkohol u. erwärmt nach Zusatz von 115 Tln. Benzaldehyd und 100 Tln. konz. Salzs. so lange, bis die Flüssigkeit tannierte Baumwolle fast nicht mehr anfärbt. Die Base wird durch Überführung in ihr Sulfat, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, gereinigt. Das Amidotriazin kommt aus A. in schlecht ausgebildeten Krystallen heraus, bezw. bildet ein gelbliches Pulver; F. 223° unter Zers.; ll. in A., Aceton, Bzl., Toluol, Xylol; wl. in CHCl_3 ; unl. in Lg. — Acetylprod., $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\cdot\text{COCH}_3$,

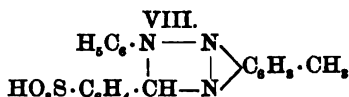
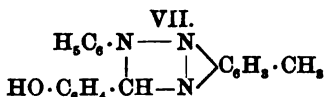


mittels Eg. + Essigsäureanhydrid dargestellt. Weißes Pulver; all. in A., Eg.; wl. in CHCl_3 , Aceton, Bzl.; wird gegen 188° dunkel und schm. bei 216° . — Benzoylderivat, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt. Weißes Pulver; schwärzt sich bei 208° und schm. bei 221° ; l. in A., Eg.; unl. in Aceton, Lg., Toluol. — Das Diazochlorid des Triazins läßt sich in krystallinischem Zustande erhalten, wenn man 9 g der Base in 40 ccm W. u. 9 g konz. Salzs. löst, unter gutem Umrühren

in der Kälte eine möglichst konz. Lsg. von 2,1 g Nitrit hinzugibt und mit NaCl aussalzt; das Kuppelungsprod. mit β -Naphtol ist ein schön roter, mit Resorcin ein etwas gelblichiger roter Farbstoff. — Das Gemisch von *Di- und Trisulfosäuren des Triaxins* (III.), welches durch Behandeln der Base mit rauchender Schwefels. erhalten wird, ist technisch in doppelter Hinsicht interessant: Seine Na-Salze schmecken intensiv süß, und der Azofarbstoff mit Salicyls. hat als „*Chromechtgelb*“ praktische Verwendung gefunden. Der Charakter der Verb. als Süßstoff wird durch die Anwesenheit der Amidogruppe nicht bedingt, denn der Ersatz derselben durch J verändert den Geschmack der Substanz nicht, der schon bei Anwesenheit einer Sulfogruppe



hervortritt, und zwar bei allen drei isomeren Triazinmonosulfos. aus sulfonierten Chrysoïdinen; dagegen scheint eine aus Chrysoïdin und m-Sulfobenzaldehyd dargestellte Monosulfos. bitter zu schmecken. — Die *Monosulfosäuren des Amidodiphenylphendihydrotriazins* (IV.) werden aus o-, m- oder p-Sulfochrysoïdin durch Erwärmen mit Benzaldehyd in möglichst wenig HCl bis zur Entfärbung der Fl. dargestellt; sie sind unl. in A., k. W., swl. in sd. W. und bilden mit Basen und SS. ll. Salze, von denen jedoch nur die ersteren süß schmecken; die p-Verb. scheint am besten (in Nadeln) zu krystallisieren. — Durch Kombination der drei Nitrobenzaldehyde mit Chrysoïdin wurden die entsprechenden *Amidonitrodiphenylphendihydrotriazine* (V.) erhalten. — *o-Nitroprodukt*, gelbe Tafeln aus A.; F. 118–119° unter Zers.; unl. in Lg.



— Das durch Reduktion mit Sn u. HCl erhaltene *Diamidodiphenylphendihydrotriazin* (VI.), krystallisiert aus A.; es oxydiert sich leicht an der Luft u. schm. unter Zers. bei 200–204°; in A., Aceton, Eg. ist es l., unl. dagegen in Lg., Bzl., CHCl_3 . — *m-Nitroprodukt*, gelbe Krystalle aus A., F. 204–205° unter Zers.; l. in A., Aceton, Bzl., Toluol, in letzterem unter geringer Zers.; das zugehörige Diaminotriazin krystallisiert aus A., beginnt bereits bei 170° sich zu zers. und schm. bei 187°. — *p-Nitroprodukt*, hübsche rote Krystalle, F. 211° unter Zers.; viel weniger löslich, als das o-Derivat; die durch Reduktion erhaltene Diaminoverb. beginnt von 170° an sich zu zers. und ist erst bei 200° völlig geschmolzen. — Die drei isomeren Diaminotriazine wurden diazotiert u. mit Amidonaphtolsulfosäure G ($\text{NH}_2 : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H} = 2 : 8 : 6$) u. der Disulfosäure H ($\text{NH}_2 : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 8 : 3 : 6$) in alkalischer Lsg. gekuppelt; die erhaltenen Azofarbstoffe färben Baumwolle ohne Beize violett bis blau, sind jedoch wenig säureecht.

Von *Derivaten des Methylidiphenylphendihydrotriazins von o-Amidoazotoluol* wurden die folgenden durch Vereinigung mit den drei isomeren Nitrobenzaldehyden, bez. mit m-Oxy- u. m-Sulfobenzaldehyd dargestellt. — *o-Nitroderivat* (VII.), gelbe Nadeln aus verd. A., Aceton oder Eg.; F. 230°. — *m-Nitroderivat*, gelbl., weniger l. Nadeln; F. 228°. — *p-Nitroderivat*, Krystalle aus abs. A. oder Xylol; F. 264°; swl. — *m-Oxyderivat* (VII.), Weiße Nadeln aus A.; F. 265°. — *m-Sulfosäurederivat* (VIII.) entsteht, neben einem roten Farbstoff, beim kurzen Kochen von o-Amidoazotoluol und m-Sulfobenzaldehyd in alkoh. Lsg.; aus seiner verd. alkal. Lsg. wird es durch Salzs. in fein krystallinischem Zustande abgeschieden. — Aus *o-Amidoazotoluol und Phtalsäure* wurden gelbe Krystalle vom F. 220° erhalten, die jedoch, wie die mit amylalkoh. Kalilauge ausgeführte Verseifung ergab, kein Triazin-, sondern ein einfaches Acidylderivat waren.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2595—2604. 22/11. [3/11.] 1897. Chemieschule, Mülhausen i. E.)

STELZNER.

Physiologische Chemie.

Edmund C. Shorey, *Das hauptsächlichste Amid des Zuckerrohrs*. 1892 bestimmte Vf. den Gesamt- u. Albuminoid-N in einer Anzahl reifer Zuckerrohrproben. In den damals untersuchten Proben machte der Albuminoid-N ca. 90% des Gesamt-N aus. Weitere Verss. ergaben, daß der Nichtalbuminoid-N bis auf 25% ansteigen kann. Damals wurde Albuminoid-N nach dem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Verf. bestimmt. W. MAXWELL zeigte 1894, daß alle Pflanzen in einer gewissen Entwicklungsperiode den Stickstoff, wenigstens zum Teil, als Amid enthalten, und daß im Zuckerrohr der Träger des Amid-N das Asparagin sei. Als Vf. die MAXWELL'schen Verss. wiederholte, erhielt er ein optisch inaktives Amid, welches mit keinem der bisher in den Pflanzen vorgefundenen Amide identisch war. Zur Isolierung wurde das übliche $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Verf. eingeschlagen. Im Filtrate vom HgS wurde das Amid durch Eindampfen zum Sirup nach vorgängigem Neutralisieren mit NH_3 und Umkrystallisieren als vierseitige, prismatische Platten (monoklin) von glasigem Aussehen u. süßem Geschmack erhalten; l. in k. W., ll. in h. W., l. in 80% ig. A., unl. in Ä. — Die Mutterlauge enthielt noch weitere unkryst. N-Verbb. — Das Zuckerrohramid ist optisch inaktiv, kryst. ohne Aq., reduziert beim Sd. FEHLING'sche Lsg. nicht und entwickelt beim Sd. nur mit konz. KOH NH_3 , wobei HCN in der Lsg. nachzuweisen ist. Hiernach unterscheidet es sich auf der ganzen Linie von Asparagin, während es sich analog dem Glykokoll verhält. Das Zuckerrohramid liefert auch beim Sd. mit MnO_2 und verd. H_2SO_4 HCN , beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit Benzoës. Hippurs., wie das Glykokoll. Nach allen Rkk. ist das hauptsächlichste Amid des Zuckerrohrs also identisch mit *Glykokoll*, das bisher in Pflanzen noch nicht angetroffen wurde. Allerdings enthält das Zuckerrohr nur Spuren Glykokoll, etwa 0,02 bis 0,08% N entsprechend. Wahrscheinlich ist das Glykokoll in den Gramineen, dem hauptsächlichsten Futtermittel der Herbivoren, deren Harn stets Hippurs. führt, bisher übersehen worden. — Die N-Verteilung im Zuckerrohr ist nach einem Vers. folgende:

N als freies NH_3	0,011%
N „ Albuminoid	0,126 „
N „ Pepton	0,050 „
N „ Amid	0,201 „
N in anderer Form	0,228 „
Gesamt-N	0,616 „

(Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 881—89. Nov. [4/10.] 1897. Kohala, Hawaii. Lab. of Kohala Sugar Co.)

HEFELMANN.

L. Sostegni, *Über die Farbstoffe der roten Trauben*. In einer früheren Mitteilung (Staz. sperim. agric. ital. 27. 400; C. 95. I. 456) hat Vf. Darst. und Eigenschaften von Farbstoffen beschrieben, welche aus Rotwein gewonnen wurden. Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit denselben Stoffen, die dieses Mal aus dem *Oenocyanin* des Handels dargestellt werden. Auch aus diesem Prod. wird durch HCl ein Farbstoff niedergeschlagen, welcher in A. gel. und mit Ä. aus dieser Lsg. wieder gefällt wird. Der so dargestellte Farbstoff entspricht nach den Analysen einer der Formeln $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_9$ u. geht beim völligen Trocknen in eine unl. Verb. über, welche einem Anhydrid des primären Farbstoffes zu entsprechen scheint. H_2SO_4 wirkt auf den Farbstoff erst in konz. Zustande und bei höherer Temperatur ein; fälschbare Prodd. bei dieser Rk. zu erlangen, ist bisher nicht geglückt. Durch sd. KOH wird der Farbstoff zers. Bei dieser Zers. entstehen Prodd., welche

die Rkk. des Brenzkatechins und Phloroglucins geben; eines dieser Prodd. schmilzt bei 200–202° und ist vielleicht identisch mit Phloroglucin. Der Farbstoff bildet salzartige Verbb., von denen Vf. die Kalium-, Silber- und Kupferverbb. analysiert, ohne indessen bisher bestimmte Rückschlüsse aus diesen Analysen ziehen zu können. Auch mit Brom bildet der Weinfarbstoff feste Substitutionsprodukte von noch nicht sicher ermittelter Zusammensetzung. (Gaz. chim. ital. 27. II. 475–85. 30/11. [10/8.] 1897. Avellino. Chem. Lab. f. Weinbau u. Önologie.) FROMM.

Th. Schloesing *fil.*, *Vegetation mit und ohne Argon*. Vf. berichtet über Verss., welche er angestellt hat, um zu ermitteln, ob Argon an der Vegetation der Pflanzen teilnimmt oder nicht. Als Vorverss. dienten die früher beschriebenen Unterss. über die Bestimmung des Argons in der Atmosphäre etc. In den Pflanzen wurde bisher kein Argon entdeckt. Auch in den Steinkohlen ist es in meßbaren Mengen nicht enthalten. Man könnte also schließen, daß das Argon bei dem Aufbau der Pflanze nicht beteiligt ist. Da aber wohl Rkk. existieren, bei welchen teilnehmende Prodd. nicht in die gebildeten Körper eintreten, so mußten direkte Verss. über die Teilnahme des Argons an der Vegetation der Pflanzen angestellt werden. Der erste Vers. bestand darin, daß der Vf. Hafer im geschlossenen Gefäß in einer künstlichen Atmosphäre aus argonfreiem N, O und CO₂ keimen ließe. Nach Beendigung des Versuchs, welcher in dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 115. 1017; C. 93. I. 157) beschriebenen App. vorgenommen wurde, ermittelte Vf. die Zus. der Atmosphäre etc. Es ergab sich, daß der Koeffizient: $\frac{\text{CO}_2 \text{ verbraucht von den Pflanzen}}{\text{O produziert von den Pflanzen}} = 0,906$ war, und daß die Abwesenheit von Argon der Entwicklung der Pflanzen in keiner Weise geschadet hatte.

In gleicher Weise wurden vergleichende Vegetationsverss. unter gleichen Verhältnissen in argonhaltiger und argonfreier Atmosphäre veranstaltet. Es ergab sich, daß der allgemeine Anblick der Pflanzen bei beiden Verss. derselbe war. Außerdem wurde aus dem mit Argon beschickten App. fast genau dieselbe Menge Argon wiedergewonnen, welche eingefüllt worden war. Das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}}$ war bei den zwei Verss. 0,940, resp. 0,935, also fast identisch. Die Abwesenheit oder Ggw. des Argons hat also keine Änderung der Vegetation hervorgerufen. Argon ist also wohl bei den fundamentalen Funktionen der Pflanzen nicht beteiligt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 719–22. [8/11. 1897.]) HESSE.

C. Gerber, *Untersuchungen über die Bildung von öligen Reservestoffen in den Samen und den Früchten*. Einleitend bespricht Vf. die verschiedenen Hypothesen von MESNARD (Annales des Sciences naturelles. Botanique [7] 18. 257) von MÜNTZ (Ibid. 3. 45) und LECLERC DU SABLON (Revue générale de Botanique 7. 165) u. von HECKEL (Revue générale des Sciences 1896. 15. Sept.) u. berichtet dann über seine Verss. über Atmung der Samen u. Früchte, um zu entscheiden, welche von den drei Hypothesen die wahrscheinlichste ist. Wenn die Zuckerstoffe sich in Öl verwandeln, so konstatiert man einen Respirationsquotienten, welcher größer als 1 ist (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 658; C. 97. II. 1152). Dasselbe wird bei der Unters. der Respiration des Ricinussamens beobachtet, deren Gehalt an Zucker und Fett in den verschiedenen Entwicklungsphasen durch die Unterss. von MESNARD u. LECLERC DU SABLON bekannt ist. Wie bei den Oliven, so wurde hier folgendes gefunden:

1. der Respirationsquotient $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}}$ des Ricinussamens ist in der Jugend, wenn die Samenkörner noch weich oder halbweich sind, < 1. Während dieser Zeit ist der Gehalt an Glucose und Saccharose beträchtlich, der Gehalt an Öl klein oder gleich 0. 2. Der

Respirationsquotient wird > 1 , wenn der Samen eine feste Konsistenz annimmt, und wenn die bis dahin weisse und dünne Decke gefärbt und fest wird. Während dieser Zeit vermindert sich der Zuckergehalt und vermehrt sich der Ölgehalt. Der Quotient wird schnell kleiner, bald sogar kleiner als 1, wenn man den Vers. mit den von der Frucht getrennten Samen einige Tage fortgesetzt. Zu dieser Zeit ist der Zuckergehalt fast vollständig verschwunden. — 3. Der Respirationsquotient wird < 1 , wenn der Samen vollkommen hart geworden, und seine Oberfläche stark gefärbt u. widerstandsfähig ist. Es ist dann keine Spur Zucker mehr vorhanden, und der Ölgehalt erreicht sein Maximum.

Da die Samen von Mandeln, Pfirsichen etc. in einem bestimmten Entwicklungsmoment auch einen Quotienten zeigen, der grösser als 1 ist, so kann man wohl für alle ölhaltigen Früchte und Samen folgende Schlussfolgerungen machen: 1. Die ölhaltigen Früchte und Samen zeigen einen Quotienten > 1 , wenn die Menge der zuckerartigen Stoffe sich vermindert, und die Fettmenge sich vermehrt. 2. Dieser Quotient zeigt die B. von Fetten aus den Zuckerstoffen in den Früchten u. Samen an. 3. Der Quotient unterscheidet sich von dem Säure- und Gärungsquotienten (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1160; C. 97. II. 43), welche auch > 1 sind. Von dem Säurequotienten unterscheidet er sich dadurch, daß er auch ohne Ggw. von Citronensäure, Äpfelsäure u. Weinsäure auftritt, und zwar sowohl bei niedrigen als bei hohen Temperaturen. Von dem Gärungsquotienten unterscheidet er sich dadurch, daß keine B. von A. stattfindet, daß er seinen größten Wert erreicht, sobald die Frucht oder der Samenkern isoliert ist, daß er sich vermindert und schnell verschwindet. Vf. nennt diesen Quotienten den *Fettquotienten*, da er für die B. der Fette charakteristisch ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 732—35. [3/11*. 1897.]) HESSE.

E. Schulze, Über den Umsatz der Eiweißstoffe in der lebenden Pflanze. Zur Kenntnis der Methoden. Die krystallinischen Stickstoffverbb. wurden in analysenreiner Form dargestellt und analysiert. Nur einzelne Verbb., wie Asparagin, lieferten sich direkt aus dem eingedampften Sirup krystallisieren. Hingegen gelang durch Fällungsmittel die Abscheidung und Trennung der einzelnen Substanzen. Vor allem bewährte sich Merkurinitrat, durch welches Asparagin, Glutamin, Tyrosin, Allantoin, Arginin und Vernin gefällt werden. Auch Nukleinsäuren gehen in den Merkurinitratniederschlag. Nach Zers. mit Schwefelwasserstoff lassen sich die Verbb. durch Krystallisation trennen. Zur Abscheidung des Arginins, Guanidins, Cholina, Betains etc. wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt. Zur Gewinnung des Leucins, der Amidovaleriansäure, des Phenylalanins wurden die getrockneten Pflanzenteile mit h. A. extrahiert und die nach Abdestillieren des A. bleibenden Rückstände nach Reinigung mit Gerbsäure oder Bleiessig auskrystallisiert. Es wurde sorgfältigst verhütet, daß die Stickstoffverbb. nicht bei der Verarbeitung aus den Eiweißkörpern entstanden. — Die quantitative Bestimmung des Proteinstickstoffes neben dem Gesamtstickstoff geschah nach dem Verf. STUTZER's, nach welchem die Proteinstoffe durch Erhitzen mit Kupferoxydhydrat ausgefällt wurden. Aus dem Filtrate des Kupferniederschlags wurde der Basenstickstoff durch Phosphorwolframsäure gefällt. Die Stickstoffbestimmungen wurden nach KJELDAHL ausgeführt. In den Keimpflanzen von *Lupinus luteus* u. *Lupinus angustifolius* wurde der Asparaginstickstoff nach SACHSE's Methode, nach welcher das beim Kochen mit Salzsäure entstehende Ammoniak bestimmt wird, ermittelt. Ebenso wurde das Glutamin bestimmt.

I. Über den Umsatz der Eiweißstoffe in den Keimpflanzen. Es wurden sowohl etiolierte, als am Lichte gewachsene Keimpflanzen untersucht. In Bezug auf die Qualität der isolierbaren, krystallinischen Stickstoffverbb. bestand zwischen normalen und etiolierten Keimpflanzen kein wesentlicher Unterschied. Am größten ist die Menge des Asparagins, namentlich bei den Leguminosen. Aus etiolierten Keim-

pflanzen von *Lupinus luteus* konnte bis 28% der Keimpflanzentrockensubstanz an Asparagin gewonnen werden. Ebenso wie die Leguminosen bilden auch die Gramineen, wenn auch in geringerem Grade, bei der Keimung Asparagin. So wurde Asparagin gefunden in: *Triticum vulgare*, *Zea Mais*, *Lolium perenne*, *Arrhenaterum elatius* und *Phleum pratense*; ferner in *Papaver somniferum*, *Tropaeolum majus*, *Pinus silvestris*, *Picea excelsa*, *Helianthus annuus* und *Cucurbita pepo*. Wie hier das Asparagin, tritt in folgenden Pflanzen Glutamin als Stoffwechselprod. im Keimungsstadium auf: *Ricinus communis* (Familie der Euphorbiaceae), *Sinapis alba*, *Brassica Napus* var. *annua*, *Lepidium sativum*, *Raphanus sativus* var. *radicula*, *Camelina sativa* (Familie der Cruciferae), *Spergula arvensis* (Familie der Caryophyllaceae), *Spinacia glabra* (Familie der Chenopodiaceae). In den Keimpflanzen von *Helianthus annuus*, *Cucurbita pepo* und *Picea excelsa* wechselte Asparagin mit Glutamin ab. An Glutamin wurden bis 2,5% der Pflanzentrockensubstanz gefunden. In den Keimpflanzen von *Abies pectinata* war kein Glutamin oder Asparagin, aber viel Arginin, in denen von *Picea excelsa* nur weniger Asparagin u. Glutamin als Arginin nachweisbar. Letzteres war auch reichlich in *Lupinus luteus*, in geringerer Menge in *Cucurbita pepo* u. *Ricinus communis* vorhanden. In geringerer Menge fanden sich die Amidoss: Tyrosin, Phenylalanin, Amidovalerians. und Leucin. Asparagin, Glutamin und Arginin sind sicher Umsatzprodd. des Eiweißes, die Amidoss. wahrscheinlich. Die überall in geringen Mengen aufgefunden Nukleïnbasen rühren jedenfalls von dem Zerfall von Nukleïnen her. Auch das in den Keimpflanzen von *Vicia sativa* nachgewiesene Guanidin stammt wahrscheinlich aus umgesetztem Eiweiß, während gleiches für Cholin und Betain nicht behauptet werden kann, da diese Basen auch in ungekeimten Samen vorkommen. Der Umstand, daß in den Keimpflanzen nicht immer dieselben stickstoffhaltigen Körper und diese in verschiedener Menge gefunden werden, ist nicht durch eine verschiedene Art der Eiweißzersetzung zu erklären, sondern dadurch, daß die entstandenen Prodd., wie Tyrosin, im Stoffwechsel der Pflanzen weiterer Umwandlung unterliegen. So konnten aus jungen Keimpflanzen Amidoss. isoliert werden, die in fortgeschrittenen Keimlingen derselben Art fehlten. Vf. nimmt an, daß die Zersetzungsprodd. des Eiweißes weiter zerfallen unter B. von Ammoniak, das zum Aufbau von Asparagin und Glutamin verwendet wird, so daß diese Verbb. nicht als primäre Zersetzungsprodd. anzusehen sind. Dementsprechend nahm der Asparagingehalt bei fortschreitender Keimung zu, und zwar bei gleichzeitiger Abnahme der anderen nicht proteinartigen Stickstoffverbb. Diese Umwandlung anderer stickstoffhaltigen Prodd. in Asparagin und Glutamin ist eine Phase der Regeneration von Eiweißstoffen. Der Zerfall des Eiweißes verläuft jedenfalls in allen Keimpflanzen in der gleichen Art und ähnlich wie im Tierkörper.

II. Über den Umsatz der Eiweißstoffe in Pflanzen, welche sich nicht mehr im Keimungsstadium befinden. BORODIN (Bot. Ztg. 1878. 802) hat gezeigt, daß Blattknospen vieler Holzgewächse Asparagin bilden, wenn die Zweige im Zimmer in W. getrieben werden. Daß hierbei thatsächlich, wie BORODIN annimmt, Eiweiß verbraucht wird, haben Vf. und KISSER (Landw. Jahrb. 17. 701) bewiesen. Wahrscheinlich verläuft hier der Eiweißzerfall ebenso wie in den Keimlingen.

III. Über das Vorkommen der in den Keimpflanzen als Produkte des Eiweißumsatzes auftretenden Stickstoffverbindungen in Wurzeln und Knollen. In den Wurzeln und Knollen finden sich dieselben stickstoffhaltigen Verbb. wie in den Keimpflanzen. Diese rühren möglicherweise teilweise von Eiweißzerfall her (Tyrosin, Leucin, Arginin), teilweise sind sie synthetische Prodd. (Glutamin, Asparagin), welche die Wurzeln aus den anorganischen Verbb. des Bodens aufbaut. Die Nukleïnbasen der Wurzeln sind Zerfallprodd. der Nukleïne. Aus den Amidon werden in den Wurzeln Eiweißkörper gebildet.

IV. Über die Beziehungen der Kohlehydrate zum Eiweißumsatz und zur Eiweißbildung in den Pflanzen. Der Befund, daß in Keimpflanzen, welche bei Lichtabschluß gehalten werden, um so weniger Eiweiß verloren geht, je größer der Vorrat an stickstofffreien Substanzen ist, steht mit der durch die Verss. HANSTEEN's und KINOSHITA's begründeten Annahme, daß gewisse Prodd. des Eiweißumsatzes durch Einw. der physiologisch thätigen stickstofffreien Stoffe zu Eiweißstoffen regeneriert werden, im Einklang. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 18—114. 13/11. [2/8.] 1897. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnikums.) SIEGFRIED.

H. Godlewski, *Alkoholbildung bei intramolekularer Atmung höherer Pflanzen.* Intramolekulare Atmung nennt man bekanntlich die Kohlensäureentw. der Pflanzen, wenn sie sich in einer O-freien Atmosphäre oder im luftleeren Raume befinden. Hierbei wird A. gebildet. Die Verss., welche Vf. (im Verein mit POLZENNIUSZ) mit sterilisierten Erbsen in wss. Lsgg. im Vakuum vornahm, ergaben, daß das Verhältnis des gebildeten A. zur CO₂-Entw. im allgemeinen der bekannten Gleichung der Alkoholgärung:



entspricht. Fügt man den Lsgg. Zucker hinzu, so wurde derselbe erst invertiert und dann gleichfalls in CO₂ und A. zerlegt. Es besteht mithin zwischen intramolekularer Atmung und der gewöhnlichen Hefegärung kein prinzipieller Unterschied. Die Gesamtmenge der entwickelten CO₂ aus den Erbsen betrug mehr wie 20% der Trockensubstanz derselben. (Vortrag, gehalten in d. Akad. d. Wiss. zu Krakau; Apoth.-Ztg. 12. 717—18. 30/10. 1897.) v. SODEN.

Dassonville, *Einwirkung von Mineralsalzen auf die Form und die Struktur der Lupinen.* Diese Einw. der Salze wurde in der Weise festgestellt, daß der Vf. Lupinensamen einerseits auf destilliertem W., andererseits auf KNOP'scher Lsg. keimen liefs. Dabei wurden folgende Resultate erhalten: Durch die Ggw. gelöster Salze wird die Zahl und der Durchmesser der Gefäße vergrößert und die Verholzung derselben in allen Organen der Lupine verzögert. Die Ggw. der Salze bewirkt die B. eines geschlossenen Holzringes sowohl im Stengel als auch in der Wurzel, während bei destilliertem W. die Gefäße in isolierten Bündeln gruppiert sind, deren Zahl je nach der in Betracht kommenden Art verschieden ist. Durch die Salze wird die Zahl der pericyklischen Fasern vermehrt, deren Verhärtung aber verzögert. Die Verholzung des Wurzelendoderms wird bei Ggw. der Salze in W. vermindert, die Zellen dieser Schicht entwickeln sich beträchtlich mehr. Die Dimensionen des Marks und der Rinde werden vergrößert. (C. r. de l'Acad. des sciences 125. 794—97. [15/11. 1897.*]) HESSE.

W. Palladine, *Einfluss verschiedener Substanzen und Einfluss des Sauerstoffs auf die Chlorophyllbildung.* Nach früheren Verss. des Vf.'s werden etiolirte, von der Pflanze abgeschnittene Blätter nur dann am Lichte grün, wenn sie Kohlehydrate enthalten. Vf. hat nun Blätter, welche fast keine Kohlehydrate enthielten, auf verschiedene Lsgg. gebracht und untersucht, welchen Einfluss die gel. Substanz auf die Chlorophyllbildung ausübt. Die meisten Verss. wurden mit Vicia faba und Phaseolus vulgaris angestellt. Die Blätter wurden zur Entfernung der Kohlehydrate erst 2 Tage lang im Dunkeln auf ausgekochtem W. aufbewahrt und dann auf die verschiedenen Lsgg. gebracht. Aus den Verss. ergeben sich folgende Resultate: 1. Gewisse Substanzen begünstigen die Chlorophyllbildung: Saccharose, Raffinose, Glucose, Fructose, Maltose, Glycerin, Gallaktose, Laktose, Dextrin. 2. Andere Substanzen wirken nicht merklich ein: Inulin, Tyrosin. 3. Andere Prodd. verzögern oder verhindern die Chlorophyllbildung: Mannit, Dulcit, Asparagin, Harnstoff, A., NH₄Cl, Chinins.

Einfluß des Sauerstoffs auf die Chlorophyllbildung. Bei den obigen Verss. wurde beobachtet, daß ein Blatt, wenn es auf den Boden des Gefäßes fiel, nicht grün wurde, während die übrigen eine Chlorophyllbildung zeigten. Vf. machte daher einige Verss. über die Mitwirkung des O bei der Chlorophyllbildung. Es ergab sich, daß zur B. des Chlorophylls es notwendig ist, daß die pflanzlichen Gewebe mehr Sauerstoff erhalten, als zu ihrer Atmung notwendig ist. (C. r. de l'Acad. des sciences 125. 827—29. [22/11*. 1897.]) HESSK.

Otto v. Fürth, *Zur Kenntnis der brenzkatechinähnlichen Substanz in den Nebennieren*. Zuerst hat VULPIAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 43. 663) in den Nebennieren eine die Rkk. des Brenzkatechins gebende Substanz gefunden. Seitdem beschäftigten sich eine große Reihe von Unterss. mit dieser Substanz, ohne daß die sichere Isolierung derselben bis jetzt geglückt wäre. Auch Vf. ist die Darst. der Substanz in krystallisiertem Zustande nicht gelungen, wenn er auch die Kenntnis derselben fördern konnte. — I. Beziehungen zum Brenzkatechin. Wegen der Eisenrk. und dem Reduktionsvermögen ist die Substanz von KRUKENBERG und BRUNNER für identisch mit Brenzkatechin gehalten. Die Eisenrk. beider Substanzen ist jedoch insofern verschieden, als beim Brenzkatechin die durch aufeinanderfolgenden Zusatz von Eisenchlorid und Natriumcarbonat hervorgerufene violettrote Färbung durch Zusatz von Essigs. wieder in Grün übergeht, ist diese Wiederherstellung des Grüns bei der Nebennierensubstanz nicht möglich. Ferner ist die Nebennierensubstanz in Ä. unl. Es gelang nicht, durch Erhitzen mit verd. SS. oder durch Schmelzen mit Kali Brenzkatechin abzuspalten. Hingegen wurde durch trockene Dest. eine Substanz erhalten, welche sich wie Brenzkatechin verhielt.

II. Versuche zur Isolierung. Zerkleinerte Schweinsnebennieren wurden bei Zimmertemperatur oder bei 35—40° mit A. extrahiert, die alkoh. Leg. wurde mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit Bleiacetat und Ammoniak gefällt. Der hellbraune, flockige Nd. wurde filtriert, mit ammoniakhaltigem W., A. und Ä. gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Nd. enthält Inosit, anorganische, basische Bleisalze und die eisengrüne Substanz. Er wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelblei wurde eingedampft, der R. mit A. extrahiert und durch Ä. Inosit und die eisengrüne Substanz gefällt. Diese (0,4 g aus 2000 Nebennieren) war stickstoffhaltig und bot keine genügende Garantie für Reinheit. Die Substanz ist ll. in W., zl. in verd. A., Methylalkohol, wl. in Aceton, absol. A., swl. in Ä., PAe., Chlf., Bzl. und Schwefelkohlenstoff. Die Legg. reagieren sauer. Sie werden nicht gefällt durch: Kupfersulfat, Kadmiumsulfat, Zinkchlorid, Bleiacetat, Jodwismutkalium, Jodquecksilberkalium, Phosphorwolframs., Metaphosphors., Phlatingchlorid, Goldchlorid, Pikrins. und Tannin. Alkalien sowie gewisse Metallsalze, vor allem Quecksilberacetat färben die alkoh. Legg. rötlich. Sie reduzierten FEHLING'sche Leg. ohne Abscheidung von Kupferoxydul, ammoniakalische Silberleg. schon in der Kälte, Kaliumbichromat bewirkt eine braunrote, schließlich braunschwarze Färbung.

III. Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte der eisengrünenden Substanz. Durch Erhitzen der wss. Legg. der eisengrünenden Substanz entstanden mehrere Prodd., von denen eins mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung giebt.

IV. Reduktion der brenzkatechinähnlichen Substanz. Durch Eisenchlorid entsteht ein Oxydationsprod. Wird dieses mit Zink oder Magnesium in saurer Leg. reduziert, so resultiert nicht die ursprüngliche Substanz, sondern ein Prod., welches ebenfalls mit Eisenchlorid eine Grünfärbung giebt, welche aber bleibend ist. Auf Zusatz von Ammoniak geht die grüne Färbung in Grünblau, dann Stahlblau und schließlich Purpurviolett über. Nach Ansäuern mit Essigs. wird wieder die Grünfärbung, durch Ammoniak wieder die Blaufärbung hervorgerufen. Dieses Reduktionsprod. ist in Ä. l. und stickstoffhaltig. Es giebt mit Eisenvitriol

Rotfärbung, die auf Zusatz von Ammoniak verschwindet, und bei der Kalischmelze ebenfalls kein Brenzkatechin. Ihre physiologische Wirkung ist nach der von GOTTLIES ausgeführten Prüfung eine sehr ausgesprochene und nachhaltige. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 142—58. 13/11. [9/8.] 1897. Straßburg. Physiolog. chem. Inst.) SIEGFRIED.

Carl Th. Mörner, *Die organische Grundsubstanz der Fischschuppen vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet*. Wie BERZELIUS und FRÉMY gezeigt haben, geben die Fischschuppen beim Kochen mit W. Leim. Vf. bestätigt dies, findet aber, daß die Schuppen außer dem Kollagen eine von diesem verschiedene Proteinsubstanz, das *Ichtylepidin* enthalten. Trotz tagelangen Kochens der mit sehr verd. Salzs. entkalkten und mit sehr verd. Kalilauge und dann W. ausgewaschenen Hechtschuppen mit W. blieb ein ansehnlicher Teil der Schuppen ungelöst. Außerdem gaben die Schuppen beim Kochen mit alkal. Bleislag. Bleisulfid und sehr deutlich die MILLON'sche Rk. Als Untersuchungsmaterial dienten die Schuppen von *Abramis brama* L. (Brache), *Aspius rapax* Leake (Rapfen), *Carassius vulgaris* Krög (Karausche), *Olupea harengus* L. (Hering), *Coregonus lavaretus* (Felchen), *Esox lucius* L. (Hecht), *Leuciscus idus* L. (Kühling), *Leuciscus rutilus* L. (Rotfeder), *Leuciscus perca sandra* Cuv. (Sander), *Perca fluviatilis* L. (Barsch), *Salmo salar* L. (Lachs), *Sebastes marinus* L. (Königfisch). Die Schuppen wurden successive mit 0,5% Salzs., 0,05% Kalilauge, 0,01% Essigs. und W. angelaut, wodurch der Aschengehalt der trockenen Schuppen bis auf kaum 0,1% herabgedrückt wurde. Die Schuppenmasse wurde nun mehrere Tage bei 40° mit 0,1%ig. Salzs. digeriert, wodurch das Kollagen vollständig in Glutin übergeführt wurde. Der Rückstand bestand aus Ichtylepidin und besaß noch die ursprüngliche Gestalt und fibrilläre Struktur der Schuppen. — I. Ichtylepidin. Es l. sich in W. selbst bei anhaltendem Kochen nicht, ist l. in verd. Alkalien und SS. nur in der Siedehitze und wird von Pepsin und Trypsin verdaut. Es giebt die MILLON'sche, die Xanthoproteins., die Biuretrk. und die Schwefelprobe mit alkal. Bleislag. Negativ fällt die ADAMKIEWICZ'sche und die LIEBERMANN'sche Probe aus, auch läßt sich keine reduzierende Substanz durch Kochen mit SS. abspalten. Es enthält im Mittel 15,98% N und 1,09% S und sehr wenig Asche. Das Ichtylepidin gehört zu den Albuminoiden und steht dem Elastin am nächsten. — II. Kollagen. Das aus den Fischschuppen erhaltene Glutin stimmt mit dem gewöhnlichen Glutin überein. Bemerkenswert ist die leichte Überführbarkeit des Kollagens der Schuppen in Leim. Das organische Gerüst der Schuppen besteht etwa zu 4% aus Kollagen und 1% Ichtylepidin. Während bei allen geprüften Rund- und Kammfischschuppen Ichtylepidin zu finden war, fehlte es in den Email-(Ganoid-)schuppen von dem amerikanischen Panzerhecht (*L. Lepidosteus osseus*). (Ztschr. physiol. Ch. 24. 125—37. 13/11. [7/8.] 1897. Upsala.) SIEGFRIED.

Bretet, *Beobachtungen über den Harnzucker*. Durch Bestimmung der Polarisation und Titrierung nach FEHLING findet Vf., daß im Harn eines Diabetikers neben Glukose beträchtliche Mengen Rohrzucker, auch Lävulose auftreten. Der Zucker der Nahrung geht also direkt in den Harn über. Die gleichzeitige Ggw. von Rohrzucker erschwert die FEHLING'sche Bestimmung wesentlich, da dann die Kupferoxydulndd. sich schwer absetzen. (Répert. Pharm.; Schweiz. Wchschr. Pharm. 35. 547. 19/11. 1897. Ref. FRÉDÉRIC SEILER.) SIEGFRIED.

N. Gréhan, *In welchen Grenzen wird Kohlenoxyd durch das Blut eines lebenden Säugetieres absorbiert? Welchen Einfluß hat die Zeit auf diese Absorption?* Vf. hat diese Fragen durch Atmungsverss. mit einem Hunde in einem Gasometer, welcher mit einem großen Kautschuksack verbunden war, zu lösen versucht. Die Unters. erstreckte sich stets auf 25 ccm Blut. Es wurde auch stets die geringe Menge brennbaren Gases, welche vom normalen Blute geliefert wird, im Grisoumeter be-

stimmt und von dem Vol. CO, welches vom Blut absorbiert worden war, abgezogen. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Mischungen von CO mit Luft	100 ccm Blut absorbieren in:				
	1 Stunde Kubikzentimeter CO	2 Stunden Kubikzentimeter CO	3 Stunden Kubikzentimeter CO	4 Stunden Kubikzentimeter CO	5 Stunden Kubikzentimeter CO
$\frac{1}{1000}$	8,0	10,0	18,3	17,4	16,8
$\frac{1}{3000}$	4,1	7,8	—	—	—
$\frac{1}{4000}$	3	4,2	—	—	—
$\frac{1}{6000}$	1,6	3,3	—	—	—
$\frac{1}{12000}$	—	1,63	—	—	—
$\frac{1}{15000}$	0,59	1,18	—	—	—
$\frac{1}{30000}$	0,44	0,88	—	—	—
$\frac{1}{60000}$	0,22	0,45	—	—	—

Bei einem Gemenge von $\frac{1}{15000}$ absorbiert das Hundeblut mit einer gewissen Energie das CO. Es zirkulierten in 2 Stdn. ca. 485 l Luft mit einem Gehalt von 32,5 ccm CO durch die Lungen des Hundes. Das Gewicht des Blutes ist ca. $\frac{1}{13}$ des Körpergewichtes. Daraus ergibt sich, daß das Blut in 2 Stdn. den fünften Teil des Vol. des CO, welches durch die Lungen zirkuliert war, absorbiert hat. — Bei Gemengen zwischen $\frac{1}{6000}$ u. $\frac{1}{60000}$ sind die gebundenen Volumina CO genau proportional der Zeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 735—36. [8/11.* 1897.]) HESSE.

Erich Harnack, *Über die nach Tannin- und Gallussäurefütterung im Harn ausgeschiedenen Substanzen*. Die Frage, welche Substanzen nach Verfüterung von Tannin und Gallussäure im Harn auftreten, ist von verschiedenen Autoren in verschiedenem Sinne entschieden worden; es soll noch einigen Tannin, nach anderen Pyrogallol, nach wieder anderen Galluss. im Harn zu finden sein. Zur Beantwortung dieser Frage mußte ein genauer Nachweis des Tannins, des Pyrogallols und der Galluss. nebeneinander geführt werden. — a. Trennung des Tannins von Galluss. und Pyrogallol. Das Tannin läßt sich von Gallussäure und Pyrogallol durch seine Unlöslichkeit in Äther trennen. Es läßt sich ferner durch Aussalzen mit Kochsalz von der Gallussäure trennen. — b. Trennung der Gallussäure vom Pyrogallol. Letzteres ist in kochendem Bzn. l., erstere nicht. — In der ersten Versuchsreihe wurden 2—10 g Tannin oder Galluss. von Menschen und Hunden genommen und der in den folgenden 24—36 Stunden gelassene Harn untersucht. Teils wurde der Harn angesäuert, stark eingedampft und dann mit Ä. ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurden niemals Galluss., aber meist eine kleine Spur Pyrogallol gefunden. Teils wurde der Harn mit Bleiessig gefällt und das entbleite Filtrat mit Ä. ausgeschüttelt. In diesen Fällen wurde nie Pyrogallol, aber stets etwas Galluss. gefunden. Es ist daher anzunehmen, daß beim Eindampfen des Harnes aus Galluss. Pyrogallol entsteht, daß dieses aber selbst im Harn nach Verfüterung von Tannin nicht auftritt. Bei Fütterung von kleinen Mengen von Tannin ist nur sehr wenig Galluss. im Harn nachweisbar, während der Kot davon reichliche Mengen, aber kein Tannin enthält.

In einer zweiten Versuchsreihe sollte geprüft werden, ob nach Einführung von Tannin per os dieses zum Teil unverändert in den Harn übergeht. Nur nach Verfüterung frisch hergestellter Alkalitannatlg. war Tannin im Harn sicher nachweisbar. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 115—24. 13/11. [4/8.] 1897. Halle. Pharmak. Inst.)

· SIEGFRIED.

Charles F. Mabery und Leo Goldsmith, Über den Einfluss von Antiseptics auf die Verdauung von Blutfibrin durch Pepsin in saurer Lösung. Alaun retardiert die peptische Verdauung von Blutfibrin schon in Gehalten von 0,01 g merklich, und die Verzögerung wächst mit der zunehmenden Menge und der Einwirkungsdauer zusehends. Durch besondere Verss. wurde konstatiert, daß Alaun auch die Verdaulichkeit von Brot herabsetzt, und zwar erheblich mehr, als Cremor tartari enthaltendes Backpulver. Bei 0,75 g Alaun auf 60 g Brot bleiben 30% Brot unverdaut, bei 1,5 g Cremor tartari 23%. — Wie schon SIMONS fand, retardiert Salicyla. und ebenso auch Bors. die peptische Fibrinverdauung nur in sehr geringem Maße, während Formalin schon etwas mehr verzögernd wirkt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 889—92. Nov. [27/9.] 1897. Chem. Lab. of the Case School of Applied Science.)
HEFFELMANN.

Wilhelm Croner, Zur Frage der Pepsinverdauung. Zur Beurteilung der Wirkung der Pepsinverdauung wurde aus verd. Leg. koaguliertes, dann mit A. und Ä. ausgezogenes Eiweiß der Verdauung unterworfen und nach Ausfällung des Syntonins die Menge der Verdauungsprodd. durch Ermittlung des Stickstoffes nach KJELDAHL bestimmt. Das Eiweiß wird zuvor in W. unter Zusatz von $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge (auf 1 g Albumin 5 ccm) gel. Bei einem höheren Pepsingehalt ist das Volum der Verdauungsmischung ohne Einfluss, während bei geringem Pepsingehalte die Verdauungsfähigkeit proportional dem Volum sinkt. Dementsprechend sinkt die Verdauungswirkung mit der Abnahme des Pepsins bei gleichem Volum. Als Optimum des Säuregrades erwies sich 0,05—0,1% Salzs. (VIRCHOW's Arch. 150. 260—71. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.)
SIEGFRIED.

Jacques Loeb, Physiologische Untersuchung über Ionenwirkung. Vf. hat die physiologischen Ionenwirkungen einer Reihe von Elektrolyten am Froeschmuskel bestimmt, und zwar erstens die Wasseraufnahme des Muskels unter dem Einfluss der betreffenden Elektrolyte, und zweitens den Einfluss der Elektrolyte auf die Reizschwelle. Die Wasseraufnahme, bezw. die Gewichtszunahme eines in physiologischer Kochsalzlg. befindlichen Muskels ist bei den anorganischen SS. Salpeters., Salzs., Schwefels., den sauren Salzen Kalium- und Natriumbisulfat eine Funktion der dissoziierten Wasserstoffionen. Dasselbe gilt nicht für die organischen SS. Ebenso ist die Gewichtszunahme bei anorganischen Basen eine Funktion der Hydroxylionen. Die Wasseraufnahme geschieht, wenn sich der Muskel anstatt in physiologischer Kochsalzlg. in isotonischen Legg. anderer Salze, LiCl und KCl befindet, nach denselben Gesetzen.

Die relative Giftigkeit, die sich in Herabsetzung der Reizschwelle äußert, der Ionengruppe Li, Na, K, Rb, Cs u. der Gruppe Be, Mg, Ca, Sr, Ba ist parallel der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und nicht dem Atomgewichte. (PFLÜGER's Arch. 69. 1—27. 9/11. 1897. Chicago. Physiol. Lab. d. Univ.)
SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Will, Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. Im Anschluß an ein Referat über die BUCHNER'sche Arbeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 117. 1110; C. 97. I. 422; II. 46) bemerkt Vf., daß die an der wissenschaftlichen Station durchgeführten Verss. schließen lassen, daß in der Bierhefe nur unter bestimmten Verhältnissen die Zymase BUCHNER's vorhanden zu sein scheint. Die Ausbeute an Presssaft war bei diesen vorläufigen Verss. zwar nicht so groß, als bei den Verss. BUCHNER's, jedoch mehr als ausreichend. Bei drei Verss. wurde die Hefe unmittelbar vom Gärbottich weg nach dem Fassen (ungewaschen und nach einmaliger Waschung) verwendet. In

keinem Falle rief aber der Presssaft mit Zuckerlag. von verschiedener Konzentration auch nach längerer Zeit Gärungserscheinungen hervor, obwohl letztere sehr bald eintraten, als eine Spur Hefe zugesetzt worden war. — Durch Ausfärben mit Anilinfarben läßt sich leicht konstatieren, daß der Presssaft im wesentlichen aus dem stark aufgequollenen, eine zusammenhängende M. bildenden plasmatischen Inhalte der Zellen mit allen seinen Granulationen besteht. Hieraus erklären sich die voluminösen Koagulationen beim Erhitzen und die gallertartige Beschaffenheit beim Schütteln mit Ä., u. geht ferner hervor, wie notwendig es war, Beweise dafür beizubringen, daß es nicht lebende, im Presssaft vorhandene Plasmareste sind, welche die Gärung veranlassen. Beim Zusatz von Presssaft zu Jung- und Lagerbier entstehen voluminöse Ndd. Bei einem Vers. mit einem von BUCHNER dem Vf. überlassenen Presssaft und mit einer sehr konz. Saccharoselsg. (75 %ig) traten bei Zimmertemperatur Gärungserscheinungen auf, ohne daß sich Hefezellen oder andere Organismen nachweisen ließen. Die Zymase ist, wie Vf. schließt, möglicherweise, wie das peptische Ferment, nicht jederzeit in den Hefezellen vorhanden; gewisse Entwicklungsglieder der Hefe, wie die Rahmhautgenerationen, werden dieselbe vielleicht niemals enthalten. (Z. ges. Brauw. 20. 363—64.)

PROSKAUER.

Delbrück, Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. Vf. hat die BUCHNER'schen Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 117. 1110; C. 97. I. 422; II. 46) in Gemeinschaft mit NAGEL u. LANGE nachgeprüft, wobei Gärungen teils nicht, teils nur in geringem Maße erzielt wurden; bei lebhafteren Gärungen waren jedesmal Infektionen nachzuweisen. Getrocknete Hefe zeigte die von BUCHNER angegebenen Eigenschaften, d. h. vermochte Gärung zu erregen, hatte aber ihr Sproßvermögen eingebüßt. Nach einem Vers. LINDNER's vermochten auch mechanisch zertrümmerte Hefezellen (kein Presssaft) keine Gärung hervorzurufen. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Webschr. Brauerei 14. 363—64.)

PROSKAUER.

Eduard Buchner und Rudolph Rapp, Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. Die ungünstigen Versuchsergebnisse, die von WILL u. DELBRÜCK (s. die vorst. Reff.) mit Presssaft erhalten wurden, erklären Vff. entweder durch nicht genaues Einhalten der Methode zur Gewinnung des Saftes oder durch die Beschaffenheit der verwendeten Hefe. Bei Verwendung von frischer Münchener untergäriger Bierpresshefe versagte die Methode in mehr als 30 Einzelfällen.

Daß die Gärwirkung nicht durch noch vorhandene Mikroorganismen bedingt sein könne, bewies u. a. ein abermaliger Vers. mit einem durch Chamberlandfilter filtrierten Saft. Dieselbe Kerze war auf ihre keimdichte Beschaffenheit nachher geprüft worden. Die frühere Annahme, daß das Schwinden des Gärungsvermögens mit der Ggw. von peptischen Enzymen im Presssaft zusammenhängt, konnte durch einen neuen Vers. gestützt werden. Vff. haben durch Messen der Gärkraft nach dem Verf. von MEISSL den Einfluß der Temperatur, des Zusatzes von Arsenik, als entwicklungshemmender Subst., u. der verschiedenen Zuckerkonzentrationen auf die Wirkung des Presssaftes bestimmt und dann Vergleiche zwischen der Gärkraft verschiedener Presssäfte angestellt. Es scheint, daß lagernde Presshefe keine gärungserregende Subst. neubildet, im Gegenteil wird die ursprünglich vorhandene bald zerstört, wohl durch den Einfluß peptischer Enzyme. — Vff. beschreiben nochmals die Methodik der Presssaftbereitung. Bei 50 Atm. entwässerte Presshefe (1 kg) wird mit der gleichen Menge Quarzsand und 200 g Kieselguhr gemischt und durch ein Sieb geschlagen, dann zu je 100 g in eine Zerreibungsmaschine gebracht, die durch einen Gasmotor getrieben wird. Die M. wird in einem doppelten Prestuche in einer hydraulischen Presse bis auf 500 Atm. Druck gebracht und 2 Std. belassen. Der Presskuchen wird dann nochmals zerstoßen, mit 140 ccm W. zerrieben und abermals unter 500 Atm. gebracht. 1 kg Hefe lieferte so 500 ccm Presssaft. Der letztere wird dann noch filtriert.

Von WILL wurde die Anzahl der intakten und leeren Hefezellen festgestellt und nach dem zweiten Auspressen 57% leere Zellhäute neben 4% intakten und 13% Übergangstadien gefunden. — Weitere Verss. über die Natur der Zymase ergaben, daß der bei 35° im Vakuum getrocknete Presssaft in luftleeren Gläschen eingeschmolzen fünf Monate gärungserregend blieb. Während Rohr- und Traubenzuckersatz zur Bierwürze bis zu einer 44%ig. Leg. die Gärwirkung lebender Hefe bei gewöhnl. Temperatur verhindert, behält der Presssaft seine Wirkung bis zu 50%ig. Leg. Ähnlich verhält sich Glycerin in 50%ig. Leg. in Bierwürze. Blausäuregegenwart verhindert die Gärung, nach dem Durchleiten von Luft durch einen blausäurehaltigen Presssaft vergärt dieser. Presssaft bülst bei Ggw. von Blaus. seine Fähigkeit, H_2O_2 zu zers., ein, gewinnt sie wieder nach dem Durchleiten von Luft. Verff. nehmen die Existenz einer lockeren additionellen Verb. zwischen Blaus. und den Enzymen an. — Verff. teilen dann ihre Verss. über die Gärkraft des Presssaftes mit, die zeigen, daß dieselbe verhältnismäßig recht klein ist. Etwas erhöhte Temperatur beschleunigt zwar die Wirkung der Zymase, aber begünstigt offenbar auch deren rasche Zers. Zus. von 1–2% arseniger S. (in überschüssiger Pottasche gel.) bleibt für die erste Zeit ohne wesentliche Schädigung. Die Zuckerkonzentration übt starken Einfluß auf die Gärkraft; von drei Konzentrationen 16, 27 u. 37% war die erste die günstigste, die höchste schon deutlich schädlich. Die Thatsache wird dadurch verständlicher, daß auch Neutralsalze wie $(NH_4)_2SO_4$, $CaCl_2$ ungünstig auf Zymase einwirken. Die Abnahme der Gärkraft beim Lagern des Presssaftes im Eisschrank (7–8,6°) ist nach den Messungen eine sehr große, wogegen Presssaft bei 0° sich nicht merklich in seiner Gärkraft verminderte. — Direkte Vergleiche mit der Thätigkeit lebender Hefe unter denselben Bedingungen zeigten, daß die Gärung des Presssaftes durch Ggw. einer Mikrobe nicht merkbar verändert wird. — Die Zymase kann aus lebender Hefe durch W. jedenfalls nicht ausgewaschen werden.

In einer Nachschrift kommen Vff. auf die Verss. von SLAVENHAGEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2422; C. 97. II. 1188) zurück, die sie durch vorst. Verss. als widerlegt ansehen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2668–2678. 22/11. [5/11.] 1897. Tübingen und München.)

PROSKAUER.

C. Tanret, *Wirkung des Ammoniumnitrats, -sulfats, -chlorids und -phosphats auf den Aspergillus niger*. Über die Verss., die Vf. mit dem Ammoniumnitrat (RAULIX'sche Leg.) angestellt hatte, ist bereits früher (C. r. d. l'Acad. sciences 123. 948; C. 97. I. 116) berichtet worden. Die Eigentümlichkeit des genannten Salzes, die Sporulation des Aspergillus zu verhindern oder zu verzögern, kommt auch dem Ammoniumsulfat u. -chlorid zu, wogegen das Ammoniumphosphat, die Sporenbildung, selbst in einer Menge von 2 g pro 100, begünstigt. Wie beim Ammoniumnitrat liefs sich auch bei den anderen genannten Salzen freie S. (H_2SO_4 , HCl u. H_3PO_4) nachweisen, sobald die Salze im Überschufs in den Kulturfl. vorhanden waren. Das Freiwerden von S. geht am besten bei 30–35° C. vor sich; aus dem Ammoniumnitrat wurde in der Kälte dreimal weniger S. produziert als in der Wärme. Auch bezüglich der Stärkebildung zeigt der Aspergillus die gleichen Eigenschaften beim Sulfat, Chlorid u. Phosphat des Ammoniaks, wie beim Nitrat; das Gleiche gilt für die anderen in der l. c. angeführten Arbeit erwähnten Substanzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 914–21. 5/11. 1897.)

PROSKAUER.

C. Tanret, *Untersuchungen über die Pilze*. Vf. hat durch nacheinander folgendes Auskochen des Aspergillus niger mit W., A., Ä. Behandeln mit Lauge und Schwefels. in der Kälte u. Wärme, wie man zur Darst. der Cellulose vorgeht, das „Fongin“ dieses Pilzes isoliert u. dasselbe analysiert. Im Vergleich hierzu wurde das Fongin von Claviceps purpurea, Boletus edulis u. Polyporus offic. dargestellt. Aus den erhaltenen Resultaten schließt Vf., daß der bei obiger Behandlung aus dem

Aspergillus gewonnene unl. Rückstand Chitin in Verb. mit einem Kohlehydrat enthält; letzteres, eine *Fongose*, entsprechend der Zus. $(C_6H_{10}O_5)_n$, l. sich in Alkalien auf u. besitzt daher die Eigenschaften einer S. Die l. Salze der Fongose des *Aspergillus* sind rechtsdrehend, $\alpha_D = +25^\circ$. Ein Alkaliüberschuß bringt allmählich die optische Aktivität der Fongose zum Verschwinden, dieselbe erscheint aber wieder, sobald man etwas S. zusetzt. Die Fongosen sind in Ammoniak unl. Durch Acetylierung lassen sich *Triacetyl*derivate der *Fongosen* erzeugen. Die Fongose oder ein anderes ihr verwandtes Kohlehydrat fand Vf. in der Hefe, der *Claviceps purp.*, dem weißen *Agaricus* u. *Boletus* ed. wieder, also in Pilzen verschiedenster Art, so daß man ihr Vorkommen in allen Pilzen voraussetzen darf.

Was das Chitin anlangt, so ist dasselbe schon von GELSON u. WINTERSTEIN in zahlreichen Pilzen beobachtet worden, aber nicht in der Hefe, so daß man die Hefen schon aus diesem Grunde als eine besondere Spezies von Pilzen auffassen muß. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 921—27. 5/11. 1897.) PROSKAUER.

Chapmann, *Flüchtige Nebenprodukte der Gärung*. Vf. teilt Bestimmungsmethoden für die bei der Gärung sich bildenden flüchtigen Nebenprodd.: die höheren Alkohole, die Ester, Furfurol und Aldehyde, mit. Höhere Alkohole. 4—8 l. Bier werden destilliert. Das Destillat von 500—600 ccm enthält die höheren Alkohole, die Ester und Furfurol. Ein bestimmtes Vol. (100 ccm z. B.) des Destillates wird nach Zusatz von NaCl mit $COCl_2$ extrahiert, die Lsg. nach dem Waschen mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 oxydiert (8 Stdn. am Rückflusskühler kochen). Das Oxydationsprodukt wird dann abdestilliert, bis ein Rückstand von ca. 5 ccm bleibt. Das Destillat wird zuerst in Ggw. von Helianthin titriert, wodurch eine geringe Menge HCl ermittelt wird, dann mit $\frac{1}{10}$ N.-Barytlsg. in Ggw. von Phenolphthalein titriert, wodurch die Menge der entstandenen S. gefunden wird. Aus dem durch Eindampfen der Lsg. entstehenden Ba-Salz kann man dann das Molekulargewicht der entstandenen Säure berechnen und die S. selbst charakterisieren. — Ester. Die Menge der Ester wird durch Bestimmung der Verseifungszahl gefunden und auf Äthylacetat berechnet. — Furfurol wird kolorimetrisch unter Anwendung von 10 ccm Destillat, 1 ccm Anilin und 2 ccm Eg. und Vergleichung mit einer Typslg., welche $\frac{1}{2}$ mg Furfurol pro Kubikzentimeter enthält, bestimmt. — Aldehyde. Für die geringen Mengen, welche vorhanden sind, existiert keine passende Bestimmungsmethode. Die Ggw. der Aldehyde wird nur qualitativ durch Rosanilindisulfat nachgewiesen.

Bei verschiedenen englischen Bieren wurden folgende Resultate erhalten:

	A.	B.	C.	D.	E.	F.
Höhere Alkohole (als Amylalkohol berechnet)	0,25	0,130	0,140	0,084	0,070	0,051
Ester	0,036	0,044	0,012	0,037	0,024	0,021
Furfurol	0,002	0,0006	0,002	0,0018	0,0006	Spur
Aldehyde	Spur	Spur	{ starke Spur	{ starke Spur	Spur	—

Die Analyse F bezieht sich auf einen Whisky. Von höheren Alkoholen enthielt A hauptsächlich Propyl- und Amylalkohol, B Butylalkohol, C Amylalkohol u. Butylalkohol, E Amylalkohol.

Bei längerem Aufbewahren des Bieres vermehrt sich der Estergehalt bedeutend, der Gehalt an höheren Alkoholen wird trotz der langsamen Gärung, welche sich entwickelt, nicht größer, als bei den frischen Bieren. — Wenn die Gärungstemperatur größer wird, so findet Vermehrung des Gehaltes an höheren Alkoholen statt. Bei

zwei von den drei Vers. trat auch eine gleichzeitige Erhöhung des Estergehaltes ein. (Journ. of the feder. Inst. of Brewing 3. 240; Mon. scient. [4.] 11. II. 910—11. Dez. 1897.)
HESSE.

S. A. Sewerin, *Zur Frage über die Zersetzung von salpetersauren Salzen durch Bakterien*. Vf. hat alle die Reinkulturen von Mikroorganismen, die er im Pferdemist festgestellt hatte, einer Prüfung auf Denitrifikationsfähigkeit unterworfen; unter diesen befanden sich 3 Anaerobe, 1 facultativ Anaerobes u. 25 strenge Aeroben. Als Nährsubstrat diente Fleischbouillon mit 0,3% NaNO_3 . Vorvers. ergaben, daß sich unter den Kulturen zwei befanden, die tiefe Denitrifikationsprozesse hervorriefen; 9 Kulturen reduzierten augenscheinlich nur bis zu HNO_2 , die übrigen 18 erwiesen sich Nitraten gegenüber indifferent. Vf. prüfte weiter, ob die 9 Kulturen im Stande waren, die Zers. weiter, als bis zu HNO_2 zu führen, wenn er die Nitratmenge der Nährfl. verminderte. Dabei wurden noch 7 Kulturen gefunden, die innerhalb 10 Tagen 0,1 g NaNO_3 , bezw. 0,05 g zersetzten.

Vf. beschreibt die Reinkulturen derjenigen seiner denitrifizierenden Arten, die Nitrate am energischsten zersetzen. Von den 7 Arten, die im Laufe von 10 Tagen alles Nitrat, bei 0,1% Gehalt desselben in Bouillon, nicht zers., gehören 4 Arten zu den Mikrobakterien, eine Art ist ein Stäbchenbakterium, eine Kokkenform, u. endlich die 7. Art ist der *Bac. indicus*. Von den 2 Kulturen, die im Laufe von 10 Tagen 0,1% Nitrat zerlegten, hat Vf. die eine früher beschrieben (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 1. II. 805; C. 96. I. 378). Die zweite Art sieht Vf. als eine die Gelatine schnell verflüssigende Varietät von *Bac. subtilis* an. Die erstgenannte Art war sogar im Stande, 0,2 g NaNO_3 in 10 Tagen zu reduzieren, die letztere Art dagegen nicht mehr als 0,1 g. Einer der Mikroorganismen, den Vf. mit 3 bezeichnet u. in der zitierten Arbeit beschrieben hatte, reduzierte Nitrate bis zu einer sehr tiefen Stufe; ein Teil des N wird wahrscheinlich zur B. von organ. gebundenem N verbraucht, eine höchst geringe Menge wird, bei schwacher oberflächlicher Lüftung, zu B. von NH_3 benutzt. Der größte Teil wird aber wohl als freier N ausgeschieden. Die bei den Vers. bestimmte CO_2 -Menge war fast stets die gleiche. Der *Bac. pyocyaneus* reduziert Nitrate fast ebenso energisch, wie der *Bac. 3* des Vf.'s. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 3. II. 504—17. 554—63. 14/10. u. 19/11. [15/5.] 1897. Bakter. agron. Stat. bei der K. Russ. Akklimat.-Ges. f. Pflanz. u. Tiere. Moskau.)
PROSKAUER.

Ed. v. Freudenreich u. Orla Jensen, *Über den Einfluß des Naturlabes auf die Reifung des Emmenthalerkäses*. Vff. wandten sich der Beantwortung der Fragen zu, 1. wie groß das Mengenverhältnis der Bakterien der Käselaich u. des Labes sei; — 2. wie viele Bakterien das sogen. Nachwärmen überstehen und in den Käse übergehen, u. 3 welche von diesen Bakterien von Einfluß auf die Käsureifung sind. Für die Praxis wichtig sind die Ergebnisse, daß man im Sauer- und im Naturlab Milchsäurefermente besitzt, die für die Käsureifung typisch zu sein scheinen. Einige derselben entwickeln sich am besten bei höherer Temperatur, woraus sich die Thatsache erklärt, daß die Gärung der Käse erst dann recht anfängt, wenn dieselbe in den erwärmten Gärraum gelangen. — Kunstlab könnte ebenso erfolgreich verwendet werden, wie Naturlab, wenn man dafür sorgt, daß mit jenem der Milch die notwendigen Käsureifungsbakterien zugeführt werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 3. II. 545—53. 19/11. 1897. Bakt. Lab. Molkereisch. Rütli.)
PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Ad. Czerny u. A. Keller, *Aus welchem Bestandteil der Milch entstehen die Säuren, welche beim magendarmkranken Säugling die vermehrte Ammoniakausscheidung veranlassen?* Hohe Ammoniakausscheidung beim magendarmkranken Säugling ist

durch die Anwesenheit patholog. großer Mengen von SS. im Organismus bedingt. Die von Vf. angestellten Vers. ergaben, daß weder die Zufuhr von Eiweißkörpern, noch von Milchzucker die Ausscheidung von NH_3 wesentlich beeinflussten, dagegen wohl der Fettgehalt der Milch dies herbeiführte. Zur Erhöhung der NH_3 -Ausscheidung in vorliegenden Krankheitsfällen geben fast ausschließlich die SS. Veranlassung, welche bei der Spaltung der Fette entstehen. Diese SS. werden zum Teil im Körper nicht verbrannt, weil bei den magendarmkranken Kindern die Oxydationsfähigkeit im Organismus vermindert ist. (Centr.-Bl. f. inn. Med. 18. 801—2. Kinderklin. Breslau.)

PROSKAUER.

A. Benedicenti, *Pharmakologische Untersuchungen über einige Gifte, welche die Negritos des malayischen Archipels gebrauchen*. Die Unters. erstreckt sich auf Stamm- und Wurzelstücke von Strychnos Maingayi (CLARKE) oder Acer Lampong und auf einige mit Ipoh acer vergiftete Pfeile. Die untersuchten Stammstücke sind nicht giftig, sondern nur die Wurzeln, und von diesen nur die Rindenteile. Eine Unters. der letzteren auf Brucin, Strychnin und Curarin giebt negative Resultate. Das Gift geht nicht in Ä., wohl aber in A. über. — In dem Gift der Pfeile kann Vf. sowohl Strychnin als auch Curarin nachweisen; es ist indessen hieraus nicht mit Bestimmtheit zu schließen, daß diese beiden Verbb. aus dem Ipoh acer stammen, da bei der Bereitung der Pfeilgifte zuweilen verschiedene giftige Produkte gemengt werden. (Annali Chim. Farm. 26. 385—407. 15/9. 1897. Turin. Physiolog. Univ.-Institut.)

FROMM.

K. B. Hofmann, *Angeblicher Milchsäuregehalt des Harns bei Osteomalacie*. Nach verbreiteten Anschauungen beruht der osteomalacische Prozeß lediglich auf einer Auflösung der Kalksalze der Knochen durch Milchs., welche im Harn nachweisbar sein soll. Vf. hat in zwei Fällen vorgeschrittener Osteomalacie einmal 15 l, das andere Mal 20,5 l Harn auf Milchs. nach dem Verf. SALKOWSKI's untersucht, jedoch mit negativem Ergebnisse. (Centralbl. für innere Med. 18. Nr. 14; Centr.-Bl. f. med. Wiss. 35. 709—10. 9/10. 1897. Ref. A. LOEWY.)

SIEGFRIED.

Max Pickardt, *Zur Kenntnis der Chemie pathologischer Ergüsse*. In Ascitesfl. findet Vf. 0,88—4,75% Eiweiß. Mit der Häufigkeit der Punktionen an einer Person nimmt der Eiweißgehalt ab. In zwei serösen pleuritischen Exsudaten wurden 5,3% Eiweiß aus dem Stickstoffgehalt berechnet gefunden. Harnsäure wurde in allen untersuchten pathologischen Ergüssen mit Ausnahme eines Falles gefunden, u. zwar bis zu 0,0078%. Reduzierende Substanzen als Zucker berechnet wurden im Mittel gefunden: für Ascites 0,06%, für pleuritische Exsudate 0,05%, für Ödemen 0,126%. In einer Reihe von Fällen drehte die von Eiweiß befreite Fl. die Ebene des polarisierten Lichtes nach links und gab die SELIWANOFF'sche Lävuloseerk., so daß Vf. die Gegenwart von Lävulose annimmt. (Berl. klin. Wochschr. 34. 844—47. 27/9. 1897. Frankfurt a. M. Städt. Krankenhaus. Abtlg. von NOORDEN.)

SIEGFRIED.

Heinrich Rosin, *Über einen eigenartigen Eiweißkörper im Harn und seine diagnostische Bedeutung*. Vf. fand einen albumoseartigen Eiweißkörper im Harn einer Patientin, die mit myelogenen Sarkomen des Thoraxskelettes behaftet war. Bei der SENATOR'schen Schichtprobe auf konz. Salpeters. bildete der Harn einen dicken weißen Schichtring, der beim Erhitzen verschwand u. beim Erkalten wiederkehrte. Bei der Kochprobe trübte sich der Harn von 53° C. an, bei ca. 72° begann der Nd. zu schmelzen unter hörbarem Knistern, u. bei 100° war nach starkem Aufschäumen die vorher milchig trübe Fl. wieder nahezu klar. Der mit Essigs., Ferrocyankalium + Essigs., NaCl + Essigs. entstehende Nd. war ebenfalls in der Hitze l. Der Harn ergab intensive Biuretrk. Die chem. Natur der Albumose, die an diejenige der

Deuteroalbumose erinnert, soll noch näher aufgeklärt werden. (Berl. klin. Wchschr. 34. 1044—47. 29/11. [20/10*.] 1897. Berl. med. Ges. III. Univers. Klin. Berlin.)
PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Th. Schlossing *als, Beitrag zum Studium der Nitrifikation im Boden.* Die Nitrifikation und im allgemeinen die Verbrennungen organischer Substanzen durch Mikroben sind in einem starken Boden, welcher aus kleinen Elementen besteht, gewöhnlich weniger energisch, als in einem leichten Boden aus relativ größeren Elementen. Zur Erklärung dieser Thatsache nimmt man gewöhnlich an, daß der Unterschied mit der größeren oder geringeren Leichtigkeit des Eindringens der Luft zusammenhänge. In vielen Fällen fehlt aber den starken Böden nicht die Luft, sondern das W. (vgl. Unterss. von DÉHÉRAIN). Normalerweise füllt das W. die Zwischenräume zwischen den festen Elementen des Bodens nicht aus. Es breitet sich auf der Oberfläche der festen Bestandteile in dünnen Schichten aus. Für einen und denselben Gehalt an Feuchtigkeit vermindert sich die Dicke dieser Wasserschicht mit der Kleinheit der Elemente, da die Gesamtoberfläche größer wird. In einem Boden mit 10% Wasser und einem gewissen Gehalt an Thon kann die Schicht so dünn werden, daß die Ernährung der Mikroben gehindert wird. Verfasser hat nur eine Reihe von Verss. mit einem Boden, der künstlich zusammengesetzt wurde, über die Nitrifikation des NH_4 angestellt. Die Resultate derselben sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Die Verss. ergeben, daß bereits eine geringe Vermehrung des Wassergehalts von 9,5 auf 11,5%, die Nitrifikation dort zu einer vollständigen machte, wo sie vorher sehr unvollkommen verlief. Dieser Wasserzusatz bewirkt aber nun eher eine Verminderung der Lüftung. Also nicht die Luft, sondern das Wasser fehlte in dem Boden, welcher 25% Thon und noch mehr enthielt. Starke Böden befinden sich oft unter Bedingungen, daß ihnen W., aber keine Luft fehlt. Die Nitrifikation wird alsdann sehr verzögert. Dieser ist einer der Gründe, warum die organische Substanz in solchen Böden weniger schnell verzehrt wird, als in den Sandböden mit groben Elementen, bei denen weniger W. genügt. — Vf. geht noch auf die Frage näher ein, durch welchen Mechanismus der Wassermangel auf die im Böden durch die Mikroben bewirkten Verbrennungen einwirkt. (C. r. de l'Acad. des sciences 125. 824—27. [22/11*. 1897.])
HESSE.

Balland, *Zusammensetzung des Buchweizens.* Einleitend teilt Vf. einige Zahlen über die Höhe des Anbaues des Buchweizens in den verschiedenen Ländern mit. Die chemische Zus. des Buchweizens zeigt nur geringe Unterschiede:

	Minimum	Maximum
	pro 100 g	pro 100 g
Wasser	13,00	15,20
N-haltige Substanzen	9,44	11,48
Fettsubstanzen	1,98	2,82
Zucker- und Stärkesubstanzen	58,90	63,35
Cellulose	8,60	10,56
Asche	1,50	2,46
Säuregehalt	0,044	0,096.

Das mittlere Gewicht von 1000 Körnern ist 17,8 bis 21,5 g. Das mit der Hand geschälte Korn giebt 19—21% Hülle u. 79—81% Kern. Der Buchweizen zeigt also den gleichen Gehalt an Hülle wie der Hafer der Bretagne. Die Hülle besteht aus einer zähen, harten, wenig assimilierbaren Decke. Die Zus. derselben ist die folgende:

	Minimum	Maximum
Wasser	8,50	13,50
N-haltige Substanzen	3,18	3,68
Fettsubstanzen	0,60	0,80
Extraktivstoffe	37,05	45,22
Cellulose	40,80	44,30
Asche	1,40	1,80.

Der Kern ist weiß, fast frei von Cellulose, sehr leicht assimilierbar. Er enthält dieselben Nährprinzipien wie das Getreide. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 797 bis 799. [15/11.* 1897.]) **HESSE.**

Olivier de Rawton, Über die Zusammensetzung des Hafers. (Auszug.) Die das Haferkorn umhüllende Haut enthält wenigstens drei Verbb., welche man im kryst. Zustand gewinnen kann. Eine derselben ist das *Vanillinglucosid*, welches bei der Oxydation Vanillin liefert. Es scheint, als ob dieses Prod. das stimulierende Prinzip des Hafers vorstellt, da das geschälte Korn diesen Einfluss auf das Pferd nicht mehr hat. Die Pferdehändler der Normandie haben die Gewohnheit, an Stelle des Hafers eine proportionale Menge der Wurzeln von *Triticum repens* zu geben, wenn das Pferd „echauffé“ ist. Die stimulierende Wirkung ist dieselbe. Der Gehalt an Fett und stickstoffhaltigen Substanzen ist im Vergleich mit dem Hafer aber kleiner. Aber das Vanillinglucosid ist in der Wurzel vorhanden und wird von einem zweiten Glucosid begleitet, welches bei der Oxydation einen stark rosenartig riechenden Aldehyd liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 797. [15/11.* 1897.]) **HESSE.**

O. Hagemann, Über die Wirksamkeit verschiedenartiger Eiweißkörper auf den Fleischansatz bei Schweinen. Die Eiweißkörper der Futtermittel enthalten 16,7 bis 18,2% Stickstoff, die tierreichen Eiweißkörper 16%. Da das wachsende Tier nur Eiweiß von dieser Zus. ansetzen kann, muß der Überschuss an Stickstoff in dem Eiweiß der Futtermittel ungenutzt ausgeschieden werden. Entsprechende Fütterungsversuche an Schweinen ergaben, daß die Zunahme des Körpergewichtes je nach Art des verfütterten Eiweißes verschieden war, so bei Verfütterung von Fleischmehl beträchtlich größer als bei der von Erdnußkuchen. — Vf. findet die häufig gemachte Angabe, daß das Fleisch u. das Fett der mit Fleischmehl gemästeten Schweine ölig und unappetitlich sei, nicht bestätigt. Er führt den Unterschied darauf zurück, daß er bei der Fütterung mit Fleischmehl die diesem entzogenen Salze künstlich zugesetzt hat. (Milch-Ztg. 26. 762—64. 27/11. 1897. Bonn. Poppelsdorf. Tierphysiol. Inst. d. landwirtschaftl. Akademie.) **SIEGFRIED.**

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Stöber, Über eine empfindliche Quarzdoppelplatte. Der Verfasser beschreibt folgende bei der Firma R. FUSS, Steglitz-Berlin, käufliche Quarzplatte: Zwei den Hauptaxen des Krystalles parallel geschnittene Quarzplatten berühren sich in einer unter 45° gegen die Hauptaxe geneigten Geraden so, daß diese Axen einen rechten Winkel mit einander bilden. Die Dicke der Platten wird nach der zwischen gekreuzten oder parallelen Nikols gewünschten Interferenzfarbe gewählt. Vf. hat sich bei gekreuzten Nikols für das empfindliche Violett 2. Ordnung, also für eine Dicke von ca. 0,064 mm entschieden. Diese Platte wird zwischen zwei recht dünne runde Deckgläschen geklebt und möglichst nahe dem Fadenkreuz so in dem Okular befestigt, daß die Trennungslinie der beiden Platten mit einem Faden des Fadenkreuzes zusammenfällt. Bei Verwendung eines Aufsatznikols kann die Platte zu folgenden Bestimmungen dienen: 1. Zur Feststellung schwacher Doppelbrechung. 2. Zu staurosopischen Messungen. 3. Zur Bestimmung des Charakters

der Doppelbrechung, wenn man die Lage der optischen Axen in den beiden Platten kennt. 4. Zur Ausführung der von v. FEDOROW für die Feldspatbestimmung angegebenen Messungen. 5. Zur Ermittlung der Lage der optischen Axen bei parallel polarisiertem Licht. (Z. Krystall. 29. 22—24. 9/11. 1897. Gent.) HAZARD.

F. Stöber, *Einfaches Theodolitgoniometer*. Die neueren Goniometer haben bis auf das wenig handliche GOLDSCHMIDT'sche die GAUSS'sche Autokollimation adoptiert. Durch diese Methode wird die Lichtstärke der Reflexe merklich geschwächt, so daß kleine schwach glänzende Flächen der Beobachtung entgehen. Verwendet man beim Versagen der Autokollimation nach dem Vorschlage v. FEDOROW's als Signal eine seitlich aufgestellte Flamme, so wird das Verfahren nicht einfach. Nach alledem meint Vf., daß ein besonderes Kollimatorrohr nicht zu entbehren sein dürfte, u. ersetzte an dem FUSS'schen Goniometer II den gewöhnlichen Justier- und Zentrierapparat durch einen vertikalen Doppelring, vermittle dessen ein Krystall ohne Umsetzung rundum gemessen werden kann. Über den Bau des bei R. FUSS, Steglitz-Berlin, angefertigten Doppelringes, der auch zur genauen Bestimmung der Auslöschungrichtungen in Krystallplatten verwendet werden kann, möge man sich im Original orientieren. (Z. Krystall. 29. 25—32. 9/11. 1897. Gent.) HAZARD.

V. Goldschmidt, *Über Verknüpfung der Krystallpartikel*. Der Aufbau eines Krystalles wird durch die eigenartige Wirksamkeit von dessen Partikeln bedingt, welche unter den verschiedensten Umständen immer wieder Krystalle vom nämlichen Aufbau liefern. Die die Symmetrieverhältnisse und alle übrigen Eigenschaften bestimmenden Partikelkräfte müssen wegen ihrer gleichen Wirkung in bezug auf Richtung und Intensität als in gleichen Abständen parallel gedacht werden. Diese Betrachtung führt auf die Raumgitterstruktur. Ein einheitliches Krystallstück ist hiernach eins mit gleich gerichteten Partikeln. Nach ihrer Wirkung zerfallen die Partikel in innere und randständige, welche letzteren bei weiterem Wachstum zu inneren werden, solange sie aber an der Oberfläche sitzen, die Flächenbegrenzung bewirken. Indem nun Vf. davon ausgeht, daß die inneren Partikel in Linien oder in Ebenen angeordnet sein können, daß die randständigen in der Einzelreihe, auf der Fläche, an der Kante und an der Ecke zusammentreten können, ist es ihm möglich, alle Eigentümlichkeiten und Besonderheiten im Aufbau der Krystalle von der Wirksamkeit der Partikelkräfte abzuleiten. (Z. Krystall. 29. 38—53. Heidelberg.) HAZARD.

A. E. Tutton, *Über den Zusammenhang zwischen kristallographischen Eigenschaften von isomorphen Salzen und dem Atomgewichte der darin enthaltenen Metalle. (Eine vergleichende Untersuchung der normalen Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium.) (Mit 10 Figuren.)* (Z. Krystall. 29. 63—129; C. 97. II. 12 u. 562.) HAZARD.

E. Döll, *Limonit nach Breunerit, eine neue Pseudomorphose; Magnetit nach Eisenglimmer und Pyrolusit nach Calcit von neuen Fundorten*. Breuneritrhomboeder, welche sich in den Magnesit von Vorwald in Steiermark begleitenden Thon- und Talkschiefern finden, sind ganz oder teilweise in Eisenocker umgewandelt. — Derber, blättriger Magnetit findet sich bei St. Primon im Bachergebirge als Pseudomorphose nach Eisenglimmer stockförmig mit Pyrit, Magnetkies und Vesuvian. — Ein Calcitkalenoeder von Gairach in Untersteiermark besteht ganz aus Pyrolusit. (Verh. geol. Reichsanst. Wien. 1895. 456; Z. Krystall. 29. 165. Ref. GRÜNLING.) HAZARD.

H. Baumhauer, *Über den Skleroklas von Binn*. Durch diese neue Unters. des zuerst von G. VOM RATH beschriebenen seltenen Minerals (Pogg. Annalen 122. 371. 1864) steigt die Zahl der an demselben bekannten Formen von 22 auf 59. Von einer Stufe wurde Material zu einer Analyse gewonnen, welches bei D. 5,05 die unten angegebene Zus. hatte. WALTERSHAUSEN gab D. 5,393 an. Rechnet man den

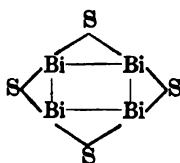
Verlust bei der Analyse (2,38 %) zum As, so kommt man auf die Zus. $3(\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3) + 2\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, aber auch bei gleichmäßiger Verteilung des Verlustes ist diese Zus. wahrscheinlicher als die von VOM RATH angenommene $\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$.

S	Pb	As	Summe
25,26	46,08	26,28	97,26.

(Math. natw. Mitt. Berlin. 12. 243—52. 1895; Z. Krystall. 29. 159—64. Ref. GRÜNLING.)

HAZARD.

W. Muthmann und E. Schröder, *Über die Zusammensetzung einiger Tellurmineralien*. Die Unters. waren hauptsächlich auf den Nachweis von Selen neben Tellur gerichtet. War der Gehalt an ersterem nicht gar zu gering, so wurde die nicht zu stark salzsaure, mit einigen Tropfen Schwefels. versetzte Lsg. in der Kälte vorsichtig mit schwefliger S. überschichtet und momentan in ein Wasserbad gesenkt. Rasch schieden sich dann an der Berührungsstelle beider Zonen die Elemente neben einander in deutlichen Ringen aus, unten das an der roten Färbung kenntliche Selen, darüber eine schwarz gefärbte Tellurschicht. Die quantitativen Analysen wurden mit geringen Abweichungen (Zusatz von Chlorkalium, um das mit Schwefeldioxyd gefällte Tellur freier von Wismut zu bekommen) nach den gebräuchlichen Methoden ausgeführt. — Der Tetradymit von Orawicza liefs qualitativ S, Te, Bi, Cu, Fe, Ca, CO_2 u. Silikate, jedoch kein Se erkennen, die quantitativen Resultate sind nach Abrechnung der Gangart unter 1a. u. 1b. angegeben, daraus folgt S:Bi:Te = 1:2:2 oder die Formel $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_4$, bez. $2\text{Bi}_2\text{Te}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_4$, welche die unter 1c. angegebenen Werte verlangt. — Der Tetradymit von Schubkau konnte leichter frei von Gangarterhalten werden. Die qualitative Unters. ergab S, Bi, Te u. Se, letzteres jedoch in so geringer Menge, dafs es nicht zur Wägung gebracht werden konnte. D. 7,0946. Drei Analysen ergaben die unter 2a., 2b. und 2c. angegebenen Werte, welche auf dieselbe Formel führen, wie beim Tetradymit von Orawicza. — *Grünlingit*, ein neues Mineral. Dieses Cumberländer Tellurmineral wurde bereits von RAMMELSBERG analysiert, doch scheint demselben kein reines Material zur Verfügung gestanden zu haben, so dafs er auf die Formel Bi_2TeS_2 oder $\text{Bi}_2\text{S}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{Te}$ kam. Die Vff. konstatierten das gleiche



Krystallaystem wie beim Tetradymit, auf den Spaltungsflächen graue Farbe im Gegensatz zu der äusseren schwarzen Anlauffarbe und D. 7,321. Zwei Analysen ergaben die unter 3a. und 3b. angeführten Werte, aus denen sich S:Bi:Te = 3:4:1 und $\text{Bi}_4\text{S}_3\text{Te}$, resp. $\text{Bi}(\text{STe})$ ergibt, worin Bi in der zweiwertigen Form auftritt. Unter der Annahme der Dreiwertigkeit läfst sich nebenstehende Formel aufstellen.

Für dieses Verhältnis berechnen sich theoretisch die unter 3c. angegebenen Werte. Ein Analogon hierzu bietet der in der Natur vorkommende Karelinit, $\text{Bi}_4\text{O}_3\text{S}$, ein Wismutoxysulfid, worin Wismut ebenfalls zweiwertig ist.

	S	Bi	Te	Se	Summe
1a.	4,51	58,93	35,30	—	98,74
1b.	4,47	59,34	35,56	—	99,37
1c.	4,59	59,52	35,89	—	100,00
2a.	4,20	60,36	35,25	—	99,81
2b.	4,35	59,98	35,35	—	99,68
2c.	4,39	60,34	35,68	—	100,41
3a.	9,31	79,31	12,82	0	101,44
3b.	9,40	78,82	12,66	0	100,88
3c.	9,10	78,86	12,04	0	100,00.

(Z. Krystall. 29. 140—45. München.)

HAZARD.

C. Hlawatsch, Über Stokzit und Raspit von Brokenhill. Zu den krystallographischen Unterss. des Vf.'s steuert TREADWELL eine Analyse des Stokzits bei, deren Resultate unter 1 angegeben sind. — Der Raspit, von dem Vf. bereits in den Annalen des k. k. naturhistorischen Hofmuseums. Wien 12. 33. 1896 berichtete, wird genauer bekannt gemacht. Entweder wachsbraune, nach (100) dick tafelförmige, bis nach b säulenförmige oder gelblichbraune, nach (100) tafelförmige, monokline Krystalle, die stets nach (100) verzwillingt sind. Vollkommene Spaltbarkeit nach (100), starker Diamantglanz, Härte 2,5—3. Die Zus. unter 2 (TREADWELL, Analytiker) führt auf die Formel PbWo_6 , demnach ist die Substanz dimorph. Die Isomorphie des Raspits mit Wolframit konnte wegen der Flächenarmut des ersteren nicht diskutiert werden, doch deutet die Ähnlichkeit der Winkel der Klinodomen u. die Zwillingbildung nach (100) auf eine solche hin.

	WO_3	PbO	Fe_2O_3	MnO	MgO	Summe
1.	51,34	47,44	—	0,78	Sp.	99,56
2.	49,06	48,32	1,43		—	98,81

(Z. Krystall. 29. 130—39. Wien.)

HAZARD.

R. Canaval, Das Kiesvorkommen von Kalkwang in Oberstein und der darauf bestehende Bergbau. Die Kalkwanger Kieslagerstätten sind schichtiger Natur und bilden zu Lagerzügen angeordnete Einlagerungen in den untercarbonischen, den Schatzlarer Schichten zuzurechnenden Graphitschiefern. Die Mächtigkeit schwankt zwischen 0,31 und 1,26 m, die Ausdehnung ist im Streichen auf 3500, im Verflachen auf 300 m festgestellt. Neben dem Schwefelkies als Haupterz sind Kupferkies und Magnetkies in gleichen Teilen, schliesslich Misspickel ganz spärlich vorhanden. Die Erzverteilung ist unregelmässig, gewöhnlich aber sind Kupfer- und Arsenkies in den oberen, die Eisensulfide in den unteren Teilen der Lager vorhanden. Das Nebengestein wird als Schiefer bezeichnet, in sehr wechselnder Erscheinungsform weist es Quarz, Feldspat, Carbonate, Biotit, Chlorit, Hornblende, Chloritoid, daneben Turmalin, Titanit, Rutil, Zirkon, sowie Epidot auf. Ein stellenweise mit Calcit auftretender Tremolit hatte die unten angegebene Zus. Vf. meint, das Nebengestein könne wohl ein vollkommen veränderter Diabas sein. Bezüglich der Altersfolge der Erze gilt folgende auch von anderen Orten bekannte Reihe: Eisenkies — älterer Magnetkies und Arsenkies — Kupferkies — jüngerer Magnetkies. Bemerkenswert ist der hohe Titangehalt der Erze (Titanit, weniger Rutil), auch Apatit ist in nicht unbeträchtlichen Mengen vorhanden. Den Betrachtungen über die Entstehung der Lagerstätten legt der Vf. die Annahme zu Grunde, „dass die der Erzföhrung günstigen Gesteine einer metamorphen Diabasfacies angehören“. Hiernach wäre die Herkunft der Erze zunächst eine eruptive, ihre Metalle an Diabase gebunden und durch diese gefördert gewesen. Aus ihnen wären sie erst zum Teil als Lagg. in das umgebende W. gelangt und aus diesem als Sedimente niedergeschlagen worden. Der Kupferbergbau, welcher früher auf diesen Lagerstätten umging und der wichtigste von ganz Steiermark war, ist seit 25 Jahren zum Erliegen gekommen.

SiO_2	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	H_2O	Summe	D^{11}
51,246	4,449	1,605	13,345	24,985	1,754	2,586	99,979	2,953.

(Mitteil. des naturwissensch. Ver. f. Steiermark. Jahrg. 1894; Z. Krystall. 29. 165 bis 167. Ref. BERGEAT.)

HAZARD.

O. Kuntze, Entstehung des Chilesalpeters. Vf. leitet die B. des Chilesalpeters von den Exkrementen der Lamas, Guanacos, Vicuñas und Alpacas ab. Diese Tiere haben die Eigentümlichkeit, ihre Exkremente an bestimmten Plätzen abzulagern, fast immer in der Nähe fließenden W. Solche Miststellen werden durch Regenw. ausgewaschen und deren Stickstoffgehalt den Lagunen und Seen der Hochebene zugeführt, wo letztere zu salz- und salpeterhaltigen Pampas austrocknen. (Aus „Geognostische Beiträge“. Leipzig 1895; Z. Krystall. 29. 169. Ref. OSANN.)

HAZARD.

O. Lang, Dolomit- und Eisenerzabildung. Vf. knüpft an die bekannten Vers. KLEMENT's über Dolomitbildung an und nimmt einen ähnlichen Entstehungsprozeß auch für gewisse Eisenerze, z. B. die Clintonerze des nordamerikanischen Silurs, an. Die Clintonerze sind Hämatitlager, welche fötz- und linsenförmig den Silurschichten eingelagert sind und sich auf sehr weite Entfernungen — von New-York bis westlich Wisconsin und südlich Alabama — verfolgen lassen. Ihre Entstehung wird zum Teil durch ursprüngliche Ablagerung von Fe-Verbb., zum Teil durch spätere Einw. eisenhaltiger Legg. auf Kalksteine erklärt. Letztere Annahme wird durch die Beschaffenheit der Erze gestützt: Das sogenannte Fossilierz besteht ganz wesentlich aus Fragmenten von Bryozoen, Korallen, Crinoideen, Brachyopoden etc., die mit Eisenoxyd bedeckt und zum Teil durch dasselbe ersetzt werden, das sogenannte Oolithierz wird aus Eisenoxydkügelchen zusammengesetzt und hat seiner Struktur nach die größte Ähnlichkeit mit oolithischen Kalken. Vf. ist der Ansicht, daß bei beiden Erzen eine Umbildung von ursprünglichem Aragonit durch Eisensalzlsgg. stattgefunden hat. Aragonit ist nach KLEMENT der Umwandlung zugänglicher als Calcit. Die B. der Erze hätte demnach erst nach der Schichtenablagerung stattgefunden. (Glückauf, Berg- und Hüttenm. Wochenschr. Essen 1895; Z. Krystall. 29. 170. Ref. OSANN.)

HAZARD.

A. de Schulten, Künstliche Darstellung des Laurionits und der mit ihm isomorphen Verbindungen. Zu der kochenden Leg. von 1 kg Bleiacetat in 2,5 l W. wurde eine warme Leg. von 50 g Chlornatrium in 250 ccm W. gebracht, dann wurde rasch abfiltriert und das Filtrat in einem Becherglase 12—16 Stunden lang erhitzt. Die Analyse des entstandenen Laurionitnd. ergab die unter 1. angeführten Zahlen, welche den von der Formel PbClOH verlangten sehr gut entsprechen. Dieser Laurionit löst sich langsam in k. W., ist bei 100° beständig, giebt in der Rotglut W. ab, schmilzt und wird zu einem aus länglichen Prismen bestehenden Bleioxychlorid. D. des natürlichen Laurionits nicht bekannt, D^{15} des künstlichen 6,241. Letzterer bildet 1—2 mm lange und 0,1 mm dicke, rhombische, farblose, durchsichtige, metallglänzende Prismen {110} mit {120} und {012}, 0,7366 : 1 : 0,8237. — Ersetzt man in dem oben angeführten Prozeß das Chlornatrium durch 50 g Bromnatrium, so erhält man einen Bromlaurionit von der unter 2. angegebenen Zus., entsprechend der Formel PbBrOH . Der Nd. derselben löst sich langsam in W., verhält sich aber beim Glühen wie die Chlorverb. D^{15} 6,721. Schwach gelblich gefärbte, durchsichtige, diamantglänzende Prismen vom Habitus derer der Chlorverb. 0,7310 : 1 : 0,8043. — Jodlaurionit wird durch Eintragen von 30—40 ccm Eisessig u. der heißen Leg. von 20 g Kaliumjodid in 100 ccm W. in eine zum Sieden erhitzte Leg. von 400 g neutralen Bleiacetats in 1 l W. erhalten. Das in einem 1 l siedenden W. enthaltenden Becherglase aufgenommene Filtrat wird auf dem Wasserbade erhitzt. Die sich nach 5—8 Stunden abscheidenden Krystalle haben die unter 3. angegebene Zus. entsprechend der Formel PbJOH . In W. unl., bei Rotglut entweicht W. und aus dem Schmelzflusse Joddämpfe. Man muß deshalb die W.-Bestimmung durch Erhitzen der Substanz mit Bleioxyd im Überschuß vornehmen. D^{15} 6,827. Gelbliche, wasserklare, diamantglänzende, 1 mm lange und 0,05 mm dicke Prismen vom Habitus derjenigen des Chlorlaurionites, 0,7476 : 1 : 0,8081. — Zur Darst. dieser drei isomorphen Bleiverbb. ist eine höhere Temperatur nicht erforderlich. Die Rk. verläuft in der Kälte in genau gleicher Weise und unter B. der nämlichen Mineralkombination.

	Pb	Cl	Br	J	H ₂ O	O (a. d. Diff.)
1.	79,86	13,57	—	—	3,34	3,23
2.	68,03	—	26,13	—	2,99	2,85
3.	58,83	—	—	35,97	2,65	2,55

(Bull. Soc. franç. Minéral. 20. 186—91. 16/11. 1897.)

HAZARD.

Schluß der Redaktion: den 20. Dez. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band I.

Nr. 2.

12. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

James Walker, *Der neue Dualismus in der Chemie*. Der Vf. giebt eine anschauliche Darlegung der modernen Theorien der Legg. und der elektrolytischen Dissociation. Es wird daran ein Hinweis auf die einfache Deutung der meisten chemischen Rkk. durch die neuen Anschauungen u. auf die Theorie der Indikatoren geknüpft. (Pharm. J. Transact. 59. 489—90. 4/12. 1897.)
BODLÄNDER.

Holland Crompton, *Der Einfluss der Molekularassociation auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes und den osmotischen Druck von Lösungen*. Unter der Annahme, daß die Schmelzwärme des Lösungsmittels:

$$r = \frac{0,099 \ T x}{a \ D}$$

ist, wo D das D . der Leg., x der Associationsfaktor des flüssigen Lösungsmittels, a von dessen Dampf ist, und T der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels, gelangt der Vf. zu der Beziehung:

$$\frac{E}{D \ T} = \frac{0,2 \ a}{x}$$

für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung E . Vorausgesetzt ist dabei, daß $\frac{E}{10 \ D} = E$ ist, wo E die Gefrierpunktserniedrigung von einem Grammmolekül im Liter, E die RAOULT'sche molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist. Für nicht assoziierte Lösungsmittel müßte $\frac{x}{a} = 1$ sein; der Vf. berechnet Werte, die zwischen

0,65 und 1,19 liegen. Bei associierten Lösungsmitteln müßte $\frac{x}{a}$ den Grad der Association angeben. Der Vf. findet für 15 Lösungsmittel, die er als associiert ansieht, Werte von $\frac{x}{a}$, die zwischen 0,78 und 1,14 liegen, für die zehn übrigen Werte von 1,21—2,95. Daß die Erniedrigung des Gefrierpunktes von dem Grade der Association des Lösungsmittels beeinflusst wird, „kann demnach kaum bezweifelt werden“.

Trotzdem stellt sich der Vf. die Möglichkeit vor, daß in Bezug auf die Gefrierpunktserniedrigung keine Differenz zwischen den monomolekularen und associierten Verb. besteht. Der zweite Teil der Arbeit ist dem Beweise dieser Ansicht gewidmet. Die als normal angesehenen Gefrierpunktserniedrigungen in associierten Lösungsmitteln sind nach Anschauung des Vf. zu klein, u. die sonst als zu klein angesehenen Werte hält der Vf. für normal. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2720—25. 22/11. 1897 London. Bedford College.)
BODLÄNDER.

Holland Crompton, *Die Molekularassociation von Flüssigkeiten und ihr Einfluss auf den osmotischen Druck*. Der Vf. sucht auch in dieser Arbeit den Nachweis zu führen, daß die Association des Lösungsmittels den osmotischen Druck des gel. Stoffes beeinflusst. Er geht aus von der PLANCK'schen Gleichung für den osmotischen

Druck P einer Leg., die auf 1 Molekül des gel. Stoffes n_0 Moleküle des Lösungsmittels vom Molekulargewicht m_0 und dem spezifischen Volum v enthält:

$$P = \frac{RT}{n_0 m_0 v}$$

Bei einer Änderung des Molekulargewichtes des Lösungsmittels auf das a -fache sinkt nach Ansicht des Vf.'s nicht nur n_0 auf $\frac{n_0}{a}$, und steigt nicht nur m_0 auf $m_0 a$, sondern es sinkt auch das spezifische Volum des Lösungsmittels auf $\frac{1}{x}$ seines ursprünglichen Wertes, so daß $P = \frac{RTx}{n_0 m_0 v}$ wird. Die Änderung des spezifischen Volums glaubt der Vf. der Änderung des Assoziationsgrades nahezu reciprok setzen zu dürfen, so daß $P = \frac{RTa}{V}$ wird. Das spezifische Volum des aus einfachen Molekülen bestehenden W. wäre nach Annahme des Vf.'s also $\frac{1}{a}$ so groß als das des W., das auf dreifachen Molekülen besteht. Da die Association des W. mit der Temperatur sich ändert, ist auch nach Anschauung des Vf.'s der osmotische Druck derselben Leg. bei verschiedenen Temperaturen nicht der gleiche. (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. No. 184. 225—28. [18/11*. 1897.])
BODLÄNDER.

William Sutherland, Die Ursachen des osmotischen Drucks und der Einfachheit der Gesetze verdünnter Lösungen. Es kann die Frage aufgeworfen werden, weshalb in Legg. die Gasgesetze gelten, da doch die Moleküle des Lösungsmittels so dicht gedrängt sind, daß für sie die größten Abweichungen von den Gasgesetzen zu erwarten wären. Diese Frage beantwortet der Vf. durch kinetische Erwägungen, aus denen sich ergibt, daß die Moleküle des gel. Stoffes durch Anprall an die Moleküle des Lösungsmittels nur aus ihrer Bahn abgelenkt werden, daß aber der durchschnittliche, von den einzelnen Molekülen in der Zeiteinheit zurückgelegte Weg durch die Ggw. der Moleküle des gel. Stoffes nicht beeinflusst wird. Die Einheit der Fläche wird auch in Ggw. eines fl. Lösungsmittels von den Molekülen in der Sekunde $\frac{nv}{6}$ mal geschnitten, wo n die Anzahl der Moleküle, v ihre mittlere Geschwindigkeit ist. Die halbdurchlässige Wand wird maschenförmig vorgestellt; ihre Eigenschaften werden durch die Stöße der gel. Substanz allerdings beeinflusst, aber dieser Einfluß tritt bei verd. Legg. zurück gegen die große Anzahl der frei durch die Maschen der Wand passierenden Moleküle des Lösungsmittels. Es ist daher eine halbdurchlässige Wand nicht wesentlich verschieden von einer beliebigen durch die Fl. gelegt gedachten Ebene. Eine feste, die Fl. abschließende Wand dagegen steht nicht unter dem osmotischen Druck im Inneren der Fl., sie wird durch alle anprallenden Moleküle beeinflusst, und es gelten für die gegen sie ausgeübten Stöße von Seiten des Lösungsmittels und des gel. Stoffes andere Gesetze als für eine in Mitten der Fl. gelegene halbdurchlässige Wand. Durch ähnliche kinetische Erwägungen erklärt auch der Vf. den Zusammenhang zwischen der Zahl der gel. Moleküle und der Dampfdruckerniedrigung. Die gelösten Moleküle fester Stoffe sind außerhalb der Leg. im Gaszustande meist nur in geringer Zahl existenzfähig; werden sie durch den osmotischen Druck aus der Leg. in den Gasraum gedrängt, so fallen sie sofort wieder zurück. Wenn in der Zeiteinheit N Moleküle des Lösungsmittels und n Moleküle des gel. Stoffes verdampfen, müssen beim Gleichgewicht $N + n$ Moleküle in die Fl. zurück treten, da der Dampf aber keine Moleküle des gel. Stoffes enthält, müssen $N + n$ Moleküle Lösungsmittel in die Leg. zurück treten, wenn N Moleküle aus der Leg. in

das Gas übertreten. Der Dampfdruck der Leg. ist daher im Verhältnis $N:N + n$ erniedrigt. (Philos. Mag. [5] 44. 493—98. Dezbr. 1897.) BODLÄNDER.

Noël Deerr, *Beziehungen zwischen den thermischen Konstanten der Elemente*. Es werden verschiedene Formeln geprüft, die den Zusammenhang zwischen der latenten Schmelzwärme L der mittleren spezifischen Wärme zwischen -273° , S , und der absoluten Temperatur T , sowie zwischen der Schmelzwärme, der spezifischen Wärme und dem Ausdehnungskoeffizienten C aufgestellt worden sind. Die GröÙe $\frac{TS}{L}$ ist für ähnliche Elemente nahezu gleich groß, z. B. für Natrium, Kupfer und Silber, Brom und Jod, Zink und Kadmium. Auch die GröÙe LCS ist nur innerhalb gewisser Gruppen von Elementen konstant. Aus beiden Beziehungen ergibt sich $T \cdot C = \text{konstant}$. (Chem. News 76. 234—37.) BODLÄNDER.

Fil Bottazzi, *Untersuchungen über die innere Reibung (Viskosität) einiger organischer Flüssigkeiten und einiger wässriger Lösungen von Proteinsubstanzen*. Vf. bestimmt mit dem von OSTWALD beschriebenen App. die Viskosität einiger Fll. bei 15° u. bei 39° und vergleicht die gefundenen Viskositätskoeffizienten η mit denen des W. und unter einander. Bestimmt wird die Viskosität von W., von normalem Hundeblyserum (bei $15^\circ \eta = 2,0233$; bei $39^\circ \eta = 1,84$), vom Serum des Blutes eines nefrektomierten Hundes (bei $15^\circ \eta = 2,0486$; bei $39^\circ \eta = 1,87$), von der Lymphe eines Hundes (bei $15^\circ \eta = 1,573$, bei $39^\circ \eta = 1,468$) von Milch (bei $15^\circ \eta = 2,2$) von Ochsen- und Hundegalle u. endlich von Eiereiweiß. Die Unters. wird fortgesetzt. (L'Orsi 20. 253—60 u. 289—97. [Aug. Sept. 1897.] Florenz. Physiol. Lab. von Prof. FANO.) FROMM.

H. Gilbault, *Untersuchungen über die Kompressibilität der Salzlösungen*. Unter Anwendung der Methode von CAILLETET wurde die Kompressibilität von Fll. bei gewöhnlicher Temperatur und in der Nähe des kritischen Punktes festgestellt. Es wurde versucht, den Einfluß des Druckes und der Temperatur auf die Kompressibilität in Beziehung zu bringen zu den kritischen Konstanten der Fll. Die Bestimmung der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes erfolgte durch die Ermittlung von Druck und Volum bei verschiedenen Temperaturen. Aus den einzelnen Isothermen wurde der kritische Punkt durch Kurvenzeichnung bestimmt. Es ergaben sich folgende kritische Konstanten:

Lösungen	a	T Grade C.	Atmosphären
Äther	0	189,9	36,8
22,691 Teile Benzoesäure in 100 Tln. Äther	0,2625	189,9 + 71,1	36,8 + 35
5,0957 Tle. Benzoesäure in 100 Tln. Äther .	0,0611	189,9 + 32,0	36,8 + 20,2
2,548 Tle. Benzoes. in 100 Tln. Äther . .	0,0307	189,9 + 21,7	36,8 + 14,4
36,718 Tle. Borneol in 100 Tln. Äther . .	0,3580	189,9 + 88,5	36,8 + 43,7
9,4553 Tle. Borneol in 100 Tln. Äther . .	0,0912	189,9 + 38,3	36,8 + 23,8
5,3208 Tle. Borneol in 100 Tln. Äther . .	0,0127	189,9 + 13,4	36,8 + 9,0
Alkohol	0	235,1	63,7
9,595 Tle. Resorcin in 100 Tln. Alkohol	0,08153	235,1 + 31,6	63,7 + 20,7
2,075 Tle. Resorcin in 100 Tln. Alkohol .	0,01741	235,1 + 14,9	63,7 + 10,2
1,145 Tle. Resorcin in 100 Tln. Alkohol .	0,00959	235,1 + 10,3	63,7 + 6,7

a bedeutet die molekulare Konzentration, für deren Berechnung der Vf. aber annimmt, daß die gelösten Stoffe nur das halbe Molekulargewicht besitzen, wie im Gaszustande.

Die Beziehungen zwischen Volum und Druck einer Fl. bei gegebener Tempe-
6*

ratur lassen sich durch die Gleichung $v = - \frac{1}{M} k \log (p - A) + Bp + C$ ausdrücken, wobei A , B , C und k Konstanten, M den Modul der gewöhnlichen Logarithmen bezeichnet. Diese Gleichung gilt für Drucke von 0 bis über 250 Atmosphären. Sie wurde angewandt zur Darst. der Kompression der in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Fll., sowie von W. und von wss. Legg. der folgenden Salze: NH_4NO_3 , CdJ_2 , NH_4Cl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KJ , KBr , KNO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NaNO_3 , KCl , NaBr , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2CrO_4 , NaCl , CuCl_2 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , sowie für alkoh. Legg. von Kadmiumjodid. Bezeichnet man als mittleren Kompressibilitätskoeffizienten die Volumänderung zwischen zwei Drucken p und p_1 , bezogen auf eine Flüssigkeitsmenge, die bei 0° und einer Atmosphäre das Volum 1 hat, so ist der wahre Kompressibilitätskoeffizient γ beim Druck p der Grenzwert, dem sich der mittlere Kompressibilitätskoeffizient zwischen p und p_1 nähert, wenn p und p_1 sich nähern. Für diesen wahren Kompressibilitätskoeffizienten fand der Vf. eine Beziehung, die den Zusammenhang zwischen kritischer Temperatur, Druck und Temperatur ausdrückt. Diese Beziehung gilt nicht für W. und wss. Legg.

Die Abhängigkeit der Kompressibilität von der Konzentration läßt sich leicht ausdrücken, wenn man den Begriff des molekularen Kompressibilitätskoeffizienten einführt. Dieser bezieht sich auf Legg. von gleicher Molekülnzahl und drückt die Verminderung der molekularen Zwischenräume bei der Kompression aus. Bezeichnet man mit μ die molekulare Kompressibilität der Legg., mit μ_0 die molekulare Kompressibilität des Lösungsmittels, mit d die Dichte des Lösungsmittels, mit d' die der Legg., so ergibt sich die Beziehung:

$$\frac{\log \mu - \log \mu_0}{\alpha} \cdot \frac{d'}{d} = k.$$

α bedeutet hier wie oben die molekulare Konzentration, die unter der Annahme berechnet wurde, daß entweder alle gelösten Moleküle in je zwei dissociiert oder die Moleküle des Lösungsmittels zu je zwei associiert sind. Durch diese Gleichung läßt sich die Abhängigkeit der Kompressibilität k der Legg. desselben Salzes von der Konzentration sehr genau darstellen. Es gelingt aber auch, die Werte von k für verschiedene Salze auf andere Konstanten zurückzuführen. Die Kontraktion, die beim Auflösen eines Salzes eintritt, ändert sich mit der Konzentration; die Kontraktionen nähern sich aber bei zunehmender Verdünnung einem von 0 verschiedenen Grenzwert. Die für unendlich verdünnte Legg. berechnete Grenzkontraktion σ läßt sich für alle untersuchten Salze mit den Werten von k durch die empirische Gleichung:

$$\sigma = 1,7067 (k - 0,48) - 0,15024 (k - 0,48)^2$$

in einfache Beziehung bringen. Die Konstanten dieser Gleichung sind für alle Salze dieselben. (Z. physik. Ch. 24. 385—440. 3/12. 1897. Toulouse.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

A. Recoura, Chromsulfochromsäuren. Alkalichromosulfochromate. Das grüne Chromsulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ verbindet sich sehr leicht mit H_2SO_4 und Metallsulfaten (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris 9. 586; C. 93. II. 255. 414) unter B. von Chromschwefelsäure, in welchen H_2SO_4 und Chrom durch die meisten Reagenzien nicht nachgewiesen werden können, und welche daher als SS. mit komplexen Mol., wie z. B. Ferrocyanwasserstoffsäure, betrachtet werden müssen. Analoge Verbb. entstehen mit Chroms. und den Chromaten. Folgende Verbb. wurden dargestellt: *Chromsulfochromsäure*, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CrO}_4\text{H}_2 = [\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{CrO}_4\text{H}_2]$, *Chromsulfochromsäure*, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 +$

$2\text{CrO}_4\text{H}_2 = [\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{CrO}_4]\text{H}_4$ u. *Chromsulfotrichromsäure*, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2 + 3\text{CrO}_4\text{H}_2 = [\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{CrO}_4] \cdot \text{H}_6$. Vf. beschreibt verschiedene Bildungsweisen dieser SS. und giebt dann folgende Methode zur Darst.: Legg., welche pro Mol. $\text{Cr}_2 \cdot (\text{SO}_4)_2$ ein, zwei oder drei Mol. Chroms. enthalten, werden auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Man erhielt dunkelbraune, amorphe Körper, ll. in W. mit grüner Farbe.

Ersetzt man die Chroms. durch Alkalichromate, so erhält man die *Alkalichromsulfochromate*, welche im festen Zustande denselben Anblick zeigen, wie die SS. Im gel. Zustande ist das Salz mit einem Mol. Chromat gelbgrün, das Salz mit 2 Mol. braungrün, das mit 3 Mol. Chromat braun gefärbt. Letzteres scheint im festen Zustande nicht zu existieren. Diese Verbb. sind wie die Chromschwefels. in Leg. wenig beständig, spalten sich ziemlich leicht in Chromsulfat u. Chroms. Diese Unbeständigkeit äußert sich in verschiedener Weise. Eine frisch bereitete Leg. z. B. wird weder durch BaCl_2 , noch durch AgNO_3 gefällt, nach 24 Stdn. aber doch. Gewisse Reagenzien der Chroms. und der Chromate scheinen auf die Verbb. zerstörend einzuwirken, so giebt z. B. Bleinitrat stets einen Nd.

Aus dem Studium der Neutralisationswärme dieser drei SS. ergeben sich Andeutungen über ihre wahrscheinliche Konstitution: Die erste Verb. hat wahrscheinlich die Formel $(\text{SO}_4)_2\text{Cr}_2 < \begin{smallmatrix} \text{SO}_4\text{H} \\ \text{CrO}_4\text{H} \end{smallmatrix}$. Bei Zusatz von 1 Mol. NaOH werden 16 Cal., bei Zusatz des zweiten Mol. NaOH nur 12,3 Cal. entwickelt. Diese Zahlen entsprechen ungefähr den Neutralisationswärmen für SO_4H , bezw. CrO_4H . Man kann also annehmen, daß durch das erste Mol. NaOH eine SO_4H -Gruppe, durch das zweite Mol. eine CrO_4H -Gruppe neutralisiert wird. Bestätigt wird dieses durch die Messung der



Neutralisationswärme der Chromosulfodichroma. mit 4 Mol. NaOH und der Chromsulfotrichromsäure mit 6 Mol. NaOH nacheinander. Bei der ersten ergeben sich die Werte 14,3, 14,2, 12 und 9,5 Cal., bei der zweiten die Werte 13,8, 14, 14, 11,8, 9,8 u. 9,1 Cal. Vf. nimmt daher für diese beiden SS. die Formeln I. u. II. an. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3] 17. 934—38. 20/11. 1897.)

HESSE.

Maurice François, *Über die Nichtexistenz des intermediären Quecksilberjodids*. Vf. weist nach, daß man bei der Darst. von intermediärem Quecksilberjodid nach der Vorschrift von BOULLAY stets ein Gemenge von Merkuro- u. Merkurijodid erhält, das durch Ä. trennbar ist. Die ersten Anteile des Nd., der in Merkuronitratlag. durch Kaliumjodid erzeugt wird, bestehen aus Merkurojodid; dann bildet sich Merkurijodid, indem Hg_2J_2 sich mit dem in der ersten Phase des Prozesses gebildeten Merkurinitrat nach der Gleichung: $\text{Hg}_2\text{J}_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{HgJ}_2 + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ umsetzt. Die B. von Merkurinitrat geht in der ersten Phase nach der Gleichung: $\text{HgJ}_2 + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 = \text{Hg}_2\text{J}_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ von statt. Vf. sieht daher das BOULLAY'sche intermediäre Quecksilbersalz nicht als eine spez. chem. Verb. an, sondern als ein Gemenge, welches um so gelber aussieht u. reicher ist an Merkurojodid, je weniger weit die Fällung herbeigeführt worden ist. (J. Pharm. Chim. [6] 6. 443—48. 15/11. 1897.)

PROSKAUER.

Charles Baskerville und F. W. Miller, *Über die Reaktionen zwischen Queck-*

silber und konzentrierter Schwefelsäure. Ist überschüssiges Hg vorhanden, so entsteht fast reines Merkursulfat nach der Gleichung:



und zwar nicht als schwarze, sondern als weiße, kryst. M. Hg zers. konz. H_2SO_4 bereits bei 20°. Als die Rk. bei 100° im Wasserbad ausgeführt wurde, entwickelte sich weniger SO_2 , als vermutet wurde nach der Gleichung:



Die entwickelte Menge SO_2 sank noch mehr, als bei 150° gearbeitet wurde; zuletzt war nur die Hälfte des Hg gel., bei Anwendung von 10 g Hg und 50 bis 100 ccm konz. H_2SO_4 . Über dem weißen ausgeschiedenen Sulfat zeigte sich eine andere Schicht nach dem Erkalten der Lsg., welche im Gegensatz zu dem nadelförmigen kryst. Sulfat pulverförmig kryst. war. Wurde der Nd. mit 95% ig. A. ausgewaschen, um die Bildung von basischem Sulfat zu verhüten, so zeigte derselbe die Formel: $\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_2$ oder $\text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HgSO}_4$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 873. 7/11. [Juli] 1897. Nord Carolina Univ.)

HEFELMANN.

Berthelot, *Direkte Einwirkung der Schwefelsäure auf Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur.* Konz. H_2SO_4 wird gewöhnlich angewandt, um Gase über Hg zu trocknen, da man annimmt, daß bei gewöhnlicher Temperatur keine Rk. der H_2SO_4 auf das Metall stattfindet. Schüttelt man aber ganz konz. H_2SO_4 (es giebt eine Sorte im Handel, deren Zus. genau der Formel H_2SO_4 entspricht) mit Hg in einer Röhre, so enthält nach einiger Zeit (2 Monate) die Säure ein gel. Quecksilbersulfat. Beim Verdünnen mit H_2O entsteht ein basisches Salz. Beim Einleiten von CO_2 vor dem Verdünnen entwickelt die S. SO_2 , auch entsteht eine Spur Quecksilbersulfid infolge einer sekundären Rk. Diese verschiedenen Verbb. kommen nicht von Verunreinigungen her, das Hg war sehr rein. Wenn die Menge des Sulfats genügend groß ist, scheidet es sich in gelben Krystallen aus. — Die Rkk. erfolgen nur mit H_2SO_4 , welche bis zum Maximum konzentriert ist. Setzt man eine Spur H_2O zu, so hört die Rk. auf. Dieser Unterschied in der Rk. kommt von dem Energieverlust durch die Hydratation der H_2SO_4 her. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 749—50. [15/11.* 1897.])

HESSE.

A. Lottermoser u. E. v. Meyer, *Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers.* Die von CRÉDÉ beobachtete antiseptische Wirkung des l. Silbers, die darauf schließen läßt, daß das kolloidale Silber durch die Körpersäfte transportiert wird, steht mit der Fällbarkeit des l. Ag durch Chlornatrium, das überall im Körper vorhanden ist, im Widerspruch. Verff. beobachteten, daß diese Fällbarkeit durch *Eiweiß* verzögert, bezw. verhindert wird, und haben dann die Fällbarkeit durch verschiedene Stoffe quantitativ verfolgt. Es zeigte sich bei Verss. mit *Säuren*, daß die Rk. in zwei Absätzen erfolgt: die braune Lsg. wird zuerst *grün* (der Punkt ist ziemlich scharf bestimmbar), nach weiterem Zusatz scheidet sich das Ag plötzlich aus. Die nötige Säuremenge nimmt ab mit der zunehmenden Stärke (Leitfähigkeit) der SS., und mit der Dauer des Verss.; sie wächst mit der Verdünnung des Ag. Untersucht wurden Schwefels., Ameisens., Monochloressigs., Trichloressigs., Cyanessigs., Oxala., Malons., Bernsteins., Weins. — Von den *Salzen* der Alkalimetalle und des Ammoniums, deren SS. swl. Ag-Verb. zu bilden vermögen, genügen sehr geringe Mengen zur Abscheidung von unl. Ag. Noch geringere Mengen sind von den Salzen der Erdalkali- und Schwermetalle nötig. FeCl_3 und HgCl_2 scheiden AgCl ab und gehen dabei in die Chlorüre über. Alkali- und Ammonsalze von SS., die l. Ag-Salze bilden, muß man in viel größeren Mengen anwenden; das Ag fällt z. T. als unl., z. T. als lösliches aus. — Freie *Halogene* verwandeln das l. Ag in kolloidale Silberhaloide; die Fällung

tritt erst durch Spuren von Minerals. ein. Bei der Elektrolyse der (nicht ganz reinen) Ag-Lsgg. zeigte sich schwache Stromleitung (durch die Verunreinigungen?); dabei schied sich an der Kathode schwammiges Ag, an der Anode ein brauner Schlamm ab, der sich in W. mit grüner Farbe löste und nur Ag enthielt. (J. pr. Chem. [2] 56. 241—47. 9/10. [August] 1897. Dresden. Org. Lab. der techn. Hochschule.)
 RASSOW.

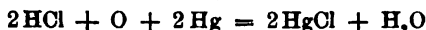
Paul Lemoult, *Über das Silbercyanamid*, CN_2Ag_2 . Dasselbe entsteht bei Einw. einer ammoniakal. Lsg. von AgNO_3 auf Cyanamid, ist vollkommen unl. in k. W., swl. in w. W., die Bildungswärme dieser Verb. wurde durch Bestimmung der bei der Synthese sich entwickelnden Wärmemenge und durch Lösen der Verb. in verd. SS. bestimmt. Es ergibt sich:



Die erhaltene Zahl ist in Übereinstimmung mit den explosiven Eigenschaften des Silbercyanamids, welches sich beim Erhitzen unterhalb 200° lebhaft zers. Beim Erhitzen unter Ausschluss von O verändert sich die Verb. nicht. (C. r. d. l'Acad des sciences 125. 782—84. [15/11.* 1897.]
 HESSE.

John B. Copdock, *Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kupfersalze*. Während der Vf. früher (Chem. News 73. 1906) gefunden hatte, daß bei der Fällung von Kupfersalzen durch Schwefelwasserstoff nicht CuS , sondern die Verb. Cu_2S entsteht, gelang es ihm, jetzt nachzuweisen, daß unter gewissen Umständen der Nd., abgesehen vom freien Schwefel, die Formel CuS besitzt. Es wurde eine mit Salpeters. versetzte Lsg. von Kupfersulfat langsam in Schwefelwasserstofflg. gegossen. Der Nd. wurde zuerst durch verd. S., dann mit W. gewaschen und mehrere Tage mit Schwefelkohlenstoff in Berührung gelassen. Zuletzt wurde er mit A. gewaschen und bei 100° getrocknet. Oxydation während der Operation war ausgeschlossen. Zwei Proben des Nd. enthielten genau die der Formel CuS entsprechenden Mengen Kupfer und Schwefel. Die Beobachtung deutet der Vf. im Sinne der Unterss. von LINDER und PICRON (J. Chem. Soc. London 61. 114; C. 92. I. 371) dahin, daß zunächst Verbb. der Formel $n\text{CuS} \cdot \text{H}_2\text{S}$ entstehen, die allmählich Schwefelwasserstoff abspalten und in $(\text{CuS})_n$ übergehen. (Chem. News 76. 231—32. 12/11. 1897.)
 BODLÄNDER.

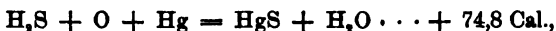
Berthelot, *Einfluß des Sauerstoffes auf die Zersetzung von Wasserstoffsäuren durch die Metalle und besonders durch Quecksilber*. Im allgemeinen nimmt man an, das viele über Hg aufgefangenen Gase keine Einw. auf das Hg ausüben. Vf. beschreibt einige Verss., welche bereits früher erwähnt sind. Während HCl und H_2S auf Hg nicht einw., findet wohl Rk. statt, wenn O zugegen ist. HCl u. O reagieren allein erst bei 500° aufeinander. Werden aber 12,4 ccm HCl und 6,4 ccm O bei 21° über Hg aufgefangen, so verschwindet innerhalb 10 Tagen die HCl , u. es verbleiben nur noch 2,9 ccm O. Nach der Gleichung:



wurden nur 3,1 ccm O verbraucht. Die weiße Verb., welche entsteht, muß also ein Oxychlorid enthalten. Die Rk. ist stark exothermisch ($+ 87,6 \text{ Cal.}$), sie verläuft aber sehr langsam. Sie findet auch statt, wenn man HCl über Hg aufbewahrt. Die an den Wänden verbleibenden Luftblasen bewirken die B. von HgCl . — Die Ggw. von H_2O verhindert die Rk. nicht. — Ist H zugegen, so tritt derselbe nicht in Rk.

Die meisten übrigen Metalle verhalten sich ähnlich, wie das Hg, auch wenn sie die S. direkt in der Kälte nicht zersetzen. Bringt man einen Tropfen HCl auf einen Kupferstreifen in Ggw. von Luft, so entsteht bald Kupferoxychlorür. Metallchloride und sogar NaCl bewirken bei gewöhnlicher Temperatur eine mehr oder weniger langsame Oxydation des Cu, Pb, Ag, Hg. Alle diese Rkk. sind festgestellt, sie werden

bewirkt durch die Bildungswärme der Chloride und Oxychloride und werden von der Thermochemie vorhergesehen. — Wird ein Gemenge von H_2S und O über Hg aufbewahrt, so wird das Metall in der Kälte angegriffen. Es findet eine langsame und kontinuierliche Rk. statt, wenn man die Oberfläche des Hg groß genug nimmt und häufig durch Umschütteln erneuert. Die Energie, welche aus der B. des H_2O herrührt:



wirkt hierbei mit, ebenso wie bei der Sulfurierung des Ag und anderer Metalle an der Luft. — Man ersieht aus diesen Rkk., wie die Gesetze der Thermochemie mit den allgemeinen Rkk. der Chemie übereinstimmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 746—49. [15/11.* 1897.])

HESSE.

Berthelot, Geräte und Waffen der Kupferzeit aus Ägypten und Armenien. Neue Untersuchungen. Vf. berichtet über weitere Unterss. antiker Kupfergeräte, welche er zur Fortsetzung seiner früheren Unterss. (vgl. Introduction à l'Étude de la Chimie des anciens und Histoire de la Chimie au moyen Âge, Bd. 1., ferner C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 328; C. 97. I. 685 u. Ann. Chim. Phys. [7] 11. 47; C. 97. I. 1219) unternommen hat. Die aus Ägypten stammenden Gegenstände bestanden aus fast reinem Kupfer, welches manchmal As , aber weder Sn , noch Pb , noch Zn enthielt. — Die aus Armenien stammenden Geräte etc. gehören dem Bronzezeitalter an. Sie enthielten Cu u. Sn , aber kein Pb , Ag , Zn , As , Sb . (Ann. Chim. Phys. [7] 12. 433—45. Dezember 1897.)

HESSE.

Frank Clowes u. R. M. Caven, Die Einwirkung von Magnesium auf Cuprisulfatlösungen. Läßt man Magnesium auf Kupfersulfatlgg. bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kp. der Lsgg. einwirken, so entsteht ein Gemisch von metallischem Kupfer und Kupferoxydul unter Entw. von Wasserstoff. Aus verd. Lsgg. von Kupfersulfat fällt außerdem ein Gemisch von wasserhaltigen basischen Sulfaten von Kupfer und von Magnesium. Auch aus gesättigten Lsgg. fällt dieses Gemisch zuerst, wird aber bei weiterer Einw. der S. wieder gelöst. Das Mengenverhältnis zwischen Kupfer, Kupferoxydul und Wasserstoff variiert; die Summe der Magnesiumäquivalente dieser Stoffe ist genau die des umgewandelten Magnesiums. Kleine Verunreinigungen der Kupfersulfatlgg. beeinflussen dieses Resultat nicht. — Beim Kochen einer Lsg. von Kupfersulfat fällt ein basisches Kupfersulfat der Formel $4\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Durch TILDEN sind die Vf. darauf aufmerksam gemacht worden, daß ähnliche Ergebnisse von COMMAILLE (1866) erhalten worden sind. TILDEN nimmt an, daß zunächst Kupfer durch das Magnesium gefällt werde, und daß das dadurch entstandene Zinkkupferpaar W. unter Entw. von Wasserstoff zersetze. Das Cuprisalz wird lokal durch den Wasserstoff zu einer Cuproverb. reduziert, die in Ggw. von Magnesiumoxyd zusammen mit basischem Cuprisalz ausfällt. CAVEN glaubt, daß die Rk. nach dem Schema erfolge:



Primär werde das Cuprisalz durch das Magnesium zu Cuprooxyd und Wasserstoff reduziert. Reines W. wird von einem Magnesiumkupferpaar nur sehr langsam zersetzt. Die reichliche Wasserstoffentwicklung, die sofort nach dem Eintauchen des Magnesiums in die Kupferlsg. erfolgt, kann mithin nicht durch die B. eines Magnesiumkupferpaares hervorgerufen werden. (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 184. 221—24. [18/11*.] 1897.)

BODLÄNDER.

F. Canzoneri, Über einige Verbindungen des Kadmiums. In der Absicht ein Kadmiumchlorür, welches dem Calomel analog konstituiert sein sollte, zu erhalten, erhitzt Vf. Kadmiumchlorid mit metallischem Kadmium und erhält neben den unveränderten Ausgangsmaterialien ein bleigraues, in W. unl. Pulver, welches durch W.

langsam in Kadmium und Kadmiumchlorid zers. wird. Eine nähere Unters. ergibt, daß die Zusammensetzung dieses Prod. nicht gleich bleibt, wenn die Temperatur oder das Verhältnis zwischen den angewendeten Substanzen wechselt. Ist Kadmiumchlorid im Überschufs, so scheint die unl. Verb. einen *Oxychlorür des Kadmiums* $\text{OCl}_2 \cdot 2\text{CdO}$ zu entsprechen, welche Vf. auch durch Zusammenschmelzen von Kadmiumchlorid und Kadmiumoxyd erhält. Ist dagegen Kadmium im Überschusse vorhanden, so enthält das unl. Prod. wesentlich mehr Kadmium. Auch durch Eintauchen von metallischem Kadmium in eine konz. Kadmiumchloridlsg. scheint ein Oxychlorid zu entstehen, welches vielleicht mit dem von SCHULTEN und später von HABERMANN beschriebenen Prod. $\text{Cd} \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}$ identisch ist. (Gas chim. ital. 27. II. 486—92. 30/11. [21/8.] 1897. Bari. Höhere Handelsschule.) FROMM.

S. W. Young, *Über die Löslichkeit von Zinnjodür in Wasser und in Lösungen von Jodwasserstoffsäure*. 1. Löslichkeit von SnJ_2 in W.:

Bei	98,5°	84,9°	73,9°	60,1°	51,5°	41,0°	30,5°	20,8°
lösen sich Prozente	3,43	3,05	2,56	2,09	1,79	1,50	1,21	1,03.

2. Löslichkeit von SnJ_2 in HJ-Lsg. bei 23,5°:

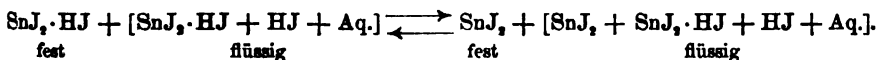
In HJ von Prozenten	0	3	4	5	6	7	8
lösen sich Prozente SnJ_2	1,00	0,26	0,22	0,19	0,16	0,16	0,17

In HJ von Prozenten	9	10	11	12	13	14	15
lösen sich Prozente SnJ_2	0,21	0,26	0,30	0,45	0,58	0,62	0,81.

Bis zu Konzentrationen von 7—8% der HJ-Lsg. nimmt die Löslichkeit von SnJ_2 ab, um von da ab langsam anzusteigen. Bei höheren Konzentrationen der HJ-Lsg. zeigt sich von 25° ab ein bemerkenswerter Anstieg der Löslichkeit mit dem Fallen der Temperatur in dem Intervall von 30—40°. Dieses abnorme Verhalten erklärte sich erst bei näherem Studium der Rk. zwischen SnJ_2 und HJ (vgl. folgendes Ref.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 845—51. November. [17/7.] 1897. Stanford. Univ.)

HEFELMANN.

S. W. Young, *Über Jodozinnsäure*. Kühlt man gesättigte Lsg. von SnJ_2 in 25%ig. HJ-Lsg. in Eiswasser ab, so scheiden sich in größerer oder geringerer Menge sehr hellgelbe Nadeln ab, die von SnJ_2 -Krystallen völlig verschieden sind. Im trockenen Zustande röten sich die neuen Krystalle selbst im H- oder HJ-Strom und gestatten keine zuverlässige quantitative Analyse, so daß diese letztere auf Umwegen ausgeführt werden mußte, d. h. durch Bestimmung der verwendeten Menge HJ, der verwendeten Menge SnJ_2 , und endlich durch Bestimmung der Mutterlauge nach Abscheidung der gelben Krystalle mittels Eiswasserkühlung. Es ergab sich die Formel H_2SnJ_4 oder $\text{SnJ}_2 \cdot \text{HJ}$ mit großer Annäherung. Das anomale Verhalten von SnJ_2 zu HJ-Lsg. klärt sich durch folgende Rk. auf:



Es ist ohne weiteres begreiflich, daß die Umwandlung des ersten Systems in das zweite System eine große Änderung in der Natur des Lösungsmittels hervorruft, indem die Konzentration von HJ u. $\text{SnJ}_2 \cdot \text{HJ}$ wächst, u. außerdem als neuer Faktor SnJ_2 in Wirkung tritt. Gedachte Umwandlung vollzieht sich graduell über ein weites Temperaturintervall hin, bis alles $\text{SnJ}_2 \cdot \text{HJ}$ unter Freiwerden von SnJ_2 zers. ist, oder, was noch wahrscheinlicher ist, bis eine weitere Zers. keine Übersättigung der Lsg. mehr erzeugt, so daß von diesem Punkte an die Löslichkeit mit der Temperatur ansteigt. Beim Abkühlen der Lsg. auf 0° scheidet sich nicht allein $\text{SnJ}_2 \cdot \text{HJ}$

ab, sondern auch alles in fester Form etwa vorhandene überschüssige SnJ , wird dabei in $\text{SnJ} \cdot \text{HJ}$ verwandelt, wodurch der Gehalt der Lsg. an HJ eine erhebliche Verminderung erfährt. Vorliegende komplexe Verhältnisse bedürfen einer eingehenderen Prüfung u. sollen bei den analogen Cl - u. Br -Verbb. näher studiert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 851—59. Nov. [20/7.] 1897. Stanford. Univ.) HEFELM.

R. Engel, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn*. Das durch Einwirkung von HNO_3 auf Sn entstehende, weisse Produkt ist nach GAY-LUSSAC Zinns., nach BERZELIUS und FRÉMY Metazinns., nach MONTEMARINI Stanninitrat, nach WALKER basisches Zinnnitrat. Im allgemeinen wird mit dem Namen Zinns. das durch Einw. einer Base auf Stannichlorid entstehende Prod., mit dem Namen Metazinnsäure die durch Einw. von HNO_3 auf Sn entstehende Verb. belegt. Diese Unterscheidung ist nicht richtig, die beiden Prodd. sind manchmal ähnliche Gemische. Denn die HNO_3 liefert bei ihrer Einw. auf Sn je nach den Umständen verschiedene Prodd. Taucht man einen Zinnstab in HNO_3 (D. 1,42), welche mit 2 Vol. H_2O verd. und auf 0° abgekühlt ist, so wird das Sn als Stannonitrat gelöst. Wird die HNO_3 mit 1 Vol. H_2O verd., so entsteht eine Lsg. von Stanninitrat. Nicht verd. HNO_3 giebt bei der Einw. auf Sn einen weissen Nd. von Stanninitrat, welches in konz. HNO_3 unl. ist. Das in den beiden letzten Fällen entstehende Stanninitrat zers. mit W . in Zinns. u. basisches Zinnnitrat. Der bei dem 3. Verf. erhaltene Nd. giebt bei Einw. von W . ein Prod., welches zum grössten Teil aus Zinns. und nicht aus Metazinns. besteht. Ein ähnliches Prod. hatte GAY-LUSSAC unter den Händen. Dieselbe S. läßt sich auch in das früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 651; C. 97. II. 1138) beschriebene Metastannylstannat verwandeln. FRÉMY erhielt bei der Einw. von HNO_3 auf Sn dasselbe Prod., welches MUSCULUS aus der aus Stannylchlorid dargestellten Zinns. erhielt, nämlich die vermeintliche S. $\text{H}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, ein molekulares Gemenge von Zinns., SnO_2H_2 , und Metazinns., $\text{Sn}_2\text{O}_5\text{H}_2$. Zwischen den nach beiden Verff. erhaltenen Verbb. ist also nur ein relativer Unterschied. Dieser rührt davon her, daß man bei der Darst. aus HNO_3 und Sn gewöhnlich höhere Temperatur anwendet und den Nd. mit w. W. wäscht. Unter diesen Bedingungen entsteht ein an Metazinns. reicheres Prod., als bei der Darst. aus Stannylchlorid in der Kälte.

Bei der Einw. von sd. W . auf das in der Kälte entstehende Grenzprod. wandelt es sich weiter in Metazinns. um. Gleichzeitig entstehen aber wachsende Mengen Parazinnsäure (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 464; C. 97. II. 934). Man erhält also niemals reine Metazinns. bei der Einw. von HNO_3 auf Sn . — Kocht man reine Metazinns. 8—10 Stdn. mit W ., so erhält man Parazinnsäure, $\text{Sn}_2\text{O}_{11}\text{H}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, welche als inneres Anhydrid der Metazinns. betrachtet werden kann. Diese Verb. erhielt BERZELIUS. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 709—11. [8/11.* 1897.]) HESSE.

G. Guichard, *Über die Reduktion von Molybdänsäureanhydrid und die Darstellung von Molybdän* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 902—6. 5/11. 1897. Paris. Ecole supérieure de pharmacie. Lab. von MOISSAN. — C. 97. II. 407. 470.) HESSE.

Dewar, *Die Absorption von Wasserstoff durch Palladium bei hohen Temperaturen und Drucken*. Bei atmosphärischem Druck absorbiert Palladium oberhalb 145° keinen Wasserstoff. Man könnte diese Temperatur als Siedepunkt des Palladiumwasserstoffs ansehen und müßte dann aus dem Vergleiche des Siedepunktes und des kritischen Punktes von reinem Wasserstoff schließen, daß der absolute kritische Punkt des Palladiumwasserstoffs, ebenso wie sein absoluter Kp., 14—16 mal größer ist, als der des reinen Wasserstoffs. Daraus ergäbe sich als kritischer Punkt des Palladiumwasserstoffs 366°C . Es wurde vom Vf. geprüft, ob oberhalb dieser Temperatur auch bei noch so starken Drucken keine Absorption von Wasserstoff stattfindet. Es ergab sich aber, daß auch bei 500° Palladium unter starkem Druck Wasserstoff absorbiert, daß ein kritischer Punkt des Palladiumwasserstoffs jedenfalls

höher liegt als 500°. Für diese Vers. wurde ein Palladiumstab von 119 g in einen Stahlcylinder eingeschlossen, der durch eine flüssige Metalllegierung erhitzt wurde. Die Absorption wurde durch den Manometerstand bestimmt. Bei 420° wurden unter 80 Atmosphären Druck etwa 300 Volume Wasserstoff durch ein Volum Palladium absorbiert. Bei 500° absorbiert Palladium unter 120 Atmosphären ebenfalls 300 Vol. Wasserstoff. Aus einer Formel von WILLARD GIBBS läßt sich berechnen, daß die Dissociationswärme des Palladiumwasserstoffs für ein Grammatom Wasserstoff 4561 + 0,2378 T beträgt, daß also die Verbindungswärme bei höherer Temperatur größer ist, als bei niederer. Hierdurch wird das experimentell gefundene Resultat bestätigt, daß keine Temperatur besteht, bei welcher keine Okklusion von Palladium stattfindet. (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 183. 192—98. [4/11.* 1897.]) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

W. E. Tiszchenko, *Die Einwirkung von Aluminiumamalgam auf Alkohole* er giebt, wie Vf. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28. 412) mitgeteilt hat, die betreffenden *Alkoholate* des Al. Neu dargestellt wurden folgende:

Normales Butyl: $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$, Kp_{10-12} . ca. 285°.

Isomyl: $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_3$, $\text{Kp}_{3.5-4}$. 281°.

Isopropyl: $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$, Kp_{18} gegen 170°; Kp_4 gegen 150°.

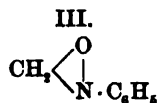
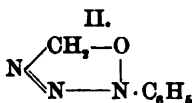
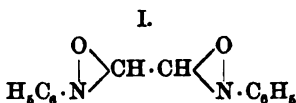
Außerdem wurden dargestellt die zugehörigen Alkoholate des *sekundären Butylalkohols* und des *Methylpropylcarbinols*; die tertiären Alkohole (*Trimethylcarbinoldimethyläthylcarbinol*) reagieren gleichfalls mit Al-Amalgam, jedoch konnten diese Alkoholate nicht rein erhalten werden; bei Einw. desselben auf tertiären Amylalkohol und Isobutylalkohol scheinen sie sich in Nadeln abzuscheiden. Beide sind, entgegen den Angaben H. W. HILLYER's (Amer. Chem. J. 1897. 597; C. 97. I. 318), wenn rein, farblos. — Eine Rk. tritt auch mit Malonsäure- und Acetessigester ein. Das letztere falls erhaltene kryst. Prod. stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von CONRAD (LIEBIG's Ann. 188. 273) erhaltenen überein.

Die Einw. des Al-Amalgams auf die Alkohole ist bei weitem nicht so energisch, wie die des Na; auch erfolgt die Einw. leichter auf primäre, als auf sekundäre, mit Ausnahme des Dimethyläthylcarbinols, und umgekehrt proportional dem Molekulargewichte der Alkohole, dementsprechend werden höhermolekulare Radikale aus den Aluminaten durch niedermolekulare verdrängt, z. B. Isobutyl- durch Methyl- und Äthylalkohol. — Es lassen sich auf diesem Wege darstellen die Aluminat des Allylalkohols, des Glykols und des Acetessigesters. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. Sitzungsber. 1/11. [11/9.] 1897. Petersburg.) PINKUS.

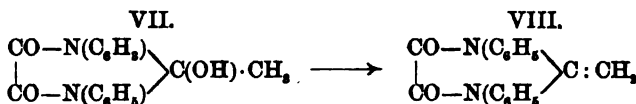
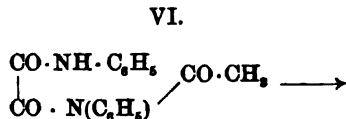
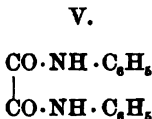
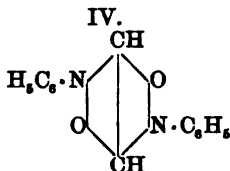
H. v. Pechmann, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol*. (Fortsetzung v. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2461; C. 97. II. 1139.) Den Mechanismus der B. des *Glyoxim-N-phenyläthers* (I) aus Diazomethan n. Nitrosobenzol glaubt

Vf. wie folgt erklären zu sollen: Aus CH_3N_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ bildet sich zunächst das Additionsprodukt II; dieses geht, unter Verlust von N_2 , in die Methylenverbindung III. über, welche, vom Nitrosobenzol oxydiert, den Glyoxim-N-phenyläther (I.) liefert. Für die angenommene Oxydationswirkung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$, von welchem mindestens 4 Moleküle auf 2 Moleküle Diazomethan verbraucht werden, spricht, daß unter den Reaktionsprodd. *Phenylhydroxylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{OH}$, und das Kondensationsprod. desselben mit Nitrobenzol, *Azoxybenzol*, aufgefunden wurden. — Die Formulierung des Glyoxim-N-phenyläthers ist auf verschiedene Weisen möglich; doch glaubt Vf. an der Formel I., welche die Umsetzungen der Verb. gut erklärt, bis auf weiteres festhalten zu sollen, da ihm gegen die Annahme eines ringförmigen

Komplexes, wie z. B. IV., die geringe Widerstandskraft der Verb. gegen spaltende Agenzien zu sprechen scheint. — Die *Darst. des Glyoxim-N-phenyläthers* gelingt besser, als aus Nitrosobenzol u. Diazomethan in äther. Leg. — durch Kondensation von Phenylhydroxylamin mit Glyoxal in verd. A. Glitzernde, goldgelbe Nadeln aus A.; F. 182–183° unter Zers.; ll. in den meisten h. Solvenzien; unl. in W., Lg., Alkalien, SS.; färbt sich am Licht oberflächlich braun u. riecht dann nach Phenylcarbylamin. — *p-Dibromglyoxim-N-phenyläther*, $C_{14}H_{11}Br_2N_2O_2$, aus Diazomethan u.



Nitrosobrombenzol oder durch Einw. von 2 Mol. Br auf Legg. der bromfreien Verb. und durch Liegenlassen an der Luft, Befeuchten mit A. oder Sodalg. u. dergl. der zunächst entstehenden roten Nadeln (Additionsprod.?) darstellbar. Gelbe Nadeln aus Eg.; F. 278° (vgl. BAMBERGER, Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Ges. Zürich. 1896. 178); liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kali *p-Dibromazoxybenzol*, $C_{12}H_8Br_2N_2O$, das aus A. in gelben Blättchen vom F. 172° krystallisiert. — Durch SS. oder auch durch Phenylhydrazin wird der Glyoxim-N-phenyläther in Phenylhydroxylamin und Glyoxal, bez. dessen Osazon, $C_{14}H_{14}N_4$, gespalten. — *p*-Bromphenylhydrazin führt dementsprechend zum *p-Dibromglyoxalosazon*, $C_{14}H_{11}Br_2N_4$ (gelbe Krystalle aus A.;



F. 241°), asymm. Methylphenylhydrazin zum *Glyoxalmethylphenylosazon*, $C_{18}H_{15}N_3$, Blafgelbe Nadelchen aus Bzl.-Lg.; F. 221–222°; die gelbrote Leg. in konz. Schwefels. wird durch $FeCl_3$ schmutzig violett, durch Chromat blau gefärbt. — Die Verb., welche die Osazonrk. nicht zeigt, wurde auch aus Glyoxal u. Methylphenylhydrazin synthetisiert. — Erwärmt man die gelbe alkoh. Leg. des Glyoxim-N-phenyläthers mit alkoh. KOH, so färbt sich dieselbe grün, dann rotbraun u. enthält Anilin u. Azoxybenzol. — Essigsäureanhydrid lagert, mit dem gleichen Vol. Eg. verd., die Verb. I. in *Oxanilid* (V.) um, das aus Xylol in glänzenden Blättchen vom F. 246–247° erhalten wurde. Wendet man unverd. Acetanhydrid an, so bildet sich neben Oxanilid *Vinyldenoxanilid* (VIII.) (vergl. das folgende Ref.), welches jedoch vorteilhafter durch kurzes Erwärmen von Glyoxim-N-phenyläther mit 8 Tln. Essigsäureanhydrid + $\frac{1}{4}$ Teil Na-Acetat dargestellt wird. Die Entstehung des Vinyldenoxanilides aus Oxanilid ist durch intermediäre B. eines Monoacetylprod. VI., bez. VII. u. Abspaltung von W. aus letzterem zu erklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2871–79. 13/12. [22/11.] 1897. Chem. Labor. d. Univ. Tübingen.)

STELZNER.

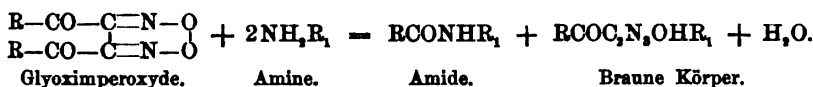
H. von Pechmann, *Über Vinyldenoxanilid*. *Vinyldenoxanilid*, $C_{16}H_{11}N_2O_2$, oder *Methylenidiphenyldiketotetrahydroglyoxalin*, dessen B. aus Glyoxim-N-phenyläther am Schluß des voranstehenden Ref. erläutert wurde, läßt sich am bequemsten

durch 6—7-stündiges Kochen von Oxanilid mit dem gleichen Gew. entwässertem Na-Acetat und der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid darstellen. Stark glänzende Plättchen aus A.; F. 208—210°; wl., aufer in CHCl_3 ; die gelbe Farbe der Lsg. in konz. Schwefels. wird durch Bichromat nicht verändert. Alkoh. Salzs. spaltet in die Komponenten, alkoh. KOH in *Oxalsäure* u. *Vinylidendiphenyldiamin*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})_2\text{C} : \text{CH}_2$, das sich aber sofort in *Äthyldiphenylamidin*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}) (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} :) \text{C} \cdot \text{CH}_3$, umlagert. Seidenglänzende, verfilzte Nadeln aus Lg. oder verd. A.; F. 130—131°. — Pikrat. Gelbe Nadeln; F. 169°. — NaNO_2 fällt aus der salzs. Lsg. ein schön krystallisiertes Nitrit, KMnO_4 rote Blättchen eines Permanganates, die sich nach einiger Zeit zera. (Die Fällbarkeit durch KMnO_4 scheint eine für viele Amidine charakteristische Rk. zu sein.) — *Bromvinylidenoxanilid* (s. Formel) entsteht unter Entw.

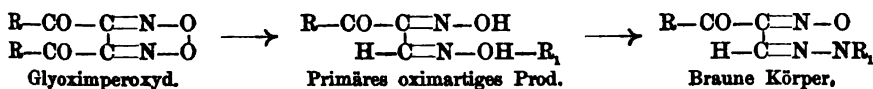
von HBr, bei der Einw. von 1 Mol. Br auf in CHCl_3 gelöstes Vinylidenoxanilid. Atlasglänzende Blättchen oder Prismen aus viel A.; F. 189°; reduziert wie die bromfreie Verbindung KMnO_4 , wodurch die Gegenwart einer Doppelbindung angezeigt wird; liefert bei der Spaltung mit alkoh. KOH nur Spuren von Oxals. und einer Verb. vom F. 189°, wahrscheinlich *Bromäthyldiphenylamidin*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}) (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} :) \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, während die Hauptrk. zur *Bromessigsäure* und zum *Oxanilid*, bez. durch weitere Einw. auf letzteres zu Anilin und *Oxanilsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, zu führen scheint. Letztere Verb., die nach KLINGER (LIEBIG's Ann. 184. 265; C. 77. 212) 1 Mol. Krystallwasser enthalten soll, wurde aus h. W. in glänzenden Nadeln vom F. 148—149° gewonnen, die wasserfrei waren und, in konz. Schwefels. gelöst, durch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ intensiv blauviolett gefärbt wurden. (Ber. Dtsch chem. Ges. 30. 2791—94. 13/12. [15/11.] 1897. Chem Lab. d. Univ. Tübingen.)

STELZNER.

J. Boeseken, *Über die Produkte bei der Einwirkung primärer Amine auf Dinitrosacyle*. Vf. hat die Unters. von HOLLEMAN (C. 92. II. 172) fortgesetzt und die Rk. zwischen Aminen und Dinitrosacylen (*Glyoximperoxyden*) näher studiert. Die Glyoximperoxyde erhält man nach HOLLEMAN entweder durch Einwirkung von rauchender Salpeters. auf die Ketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ (R = aromatisches Radikal) oder durch Oxydation der Isonitrosoketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{NOH}$ mittelst Salpeters. Auf diese Glyoximperoxyde wirken nun die primären Amine folgendermaßen ein:



Diese braunen Körper (gut krystallisiert) ließen sich nach HOLLEMAN in weißfe, filzige, isomere Körper verwandeln. Vf. erklärt zunächst die B. dieser braunen Körper schematisch unter Annahme eines oximartigen Zwischenprod.:



Vf. benennt die Gruppe $\begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \\ \text{C} \text{---} \text{N} \end{array}$ *Isotriaxoxol* und beschreibt folgende Isotriaxoxole: *Benzoylphenylisotriaxoxol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{O} \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$, aus Dibenzoylglyoximperoxyd durch zweistündiges Kochen mit einem Gemisch von Anilin und Ä., lange, braune Nadeln. *Benzoyl-p-tolylisotriaxoxol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{O} \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{array}$, ana-

log dargestellt, ebenso das *Anilid des Benzoylisotriazoxols*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{N} - \text{O}$
 $\text{HC} \equiv \text{N} - \text{N} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,
 samt seinem *Acetat*, das *Benzoylbenzylisotriazoxol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{N} - \text{O}$
 $\text{HC} \equiv \text{N} - \text{N} - \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,
 das *Benzoylisobutylisotriazoxol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$
 $\text{HC} \equiv \text{N} - \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, das *p-Toluylyphenyl-*
isotriazoxol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{N} - \text{O}$
 $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das *p-Toluyll-p-tolylisotriazoxol*:
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{N} - \text{O}$
 $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

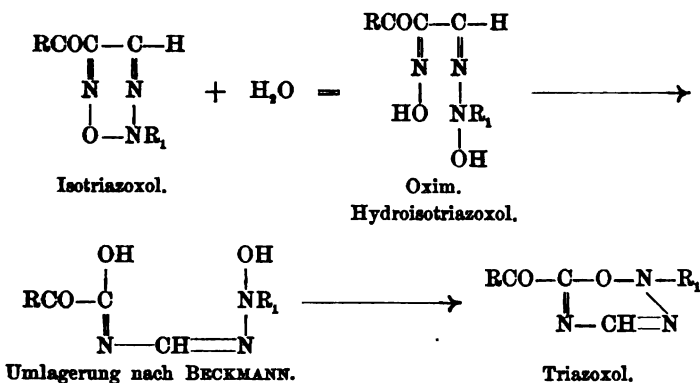
Bei der Darst. dieses Isotriazoxols gelang es dem Vf., einen farblosen Körper als Zwischenprod. zu isolieren, der sich vom entsprechenden Isotriazoxol nur durch die Elemente des Wassers unterscheidet u. die Eigenschaften eines Amidoxims zeigt,

daher folgende Formel besitzt $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{N} - \text{OH}$
 $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$. Ferner das *p-Toluyll-m-xylylisotriazoxol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{N} - \text{O}$
 $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, *p-Toluyllbenzylisotri-*
azoxol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{N} - \text{O}$
 $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das *p-Toluyllisotriazoxolanilid*:

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{N} - \text{O}$
 $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{N} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,
 das *p-Anisoyll-p-tolylisotriazoxol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{N} - \text{O}$
 $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, das *p-Anisoyll-*
benzylisotriazoxol, $\text{CH}_3 \cdot \text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{N} - \text{O}$
 $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sowie das *p-Anisoyllisotri-*
azoxolanilid, $\text{CH}_3 \cdot \text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{N} - \text{O}$
 $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{N} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Aus seinen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse über die Einw. von Aminen auf Glyoximperoxyde. — I. Nur primäre Amine lassen sich mit Glyoximperoxyden kondensieren; sekundäre und tertiäre Amine, wie z. B. Pyridin, Monomethylanilin, Diisobutylamin, reagieren nicht, so daß Dibenzylglyoximperoxyd vielleicht zur Trennung und Erkennung von primären Aminen benutzt werden kann. — II. Saure Gruppen verhindern die Einw. oder lassen sie anders verlaufen. — III. Eine Gruppe in o-Stellung, wie z. B. beim m-Xylidin, verlangsamt die Rk. — IV. Je basischer das betreffende Amin, um so stärker ist die Rk. — Die Isotriazoxole sind wenig beständig, am genauesten liefs sich das p-Toluyll-p-tolylisotriazoxol untersuchen, dessen Verhalten gegen SS., Alkalien, Oxydations- u. Reduktionsmittel Vf. ausführlich beschreibt.

Infolge intramolekularer Umlagerungen gehen die Isotriazoxole, besonders beim Erhitzen mit Lösungsmitteln, wie absol. A. und Eg., auf etwa 100° in weisse, fälsche Krystalle von gleicher empirischer Zus. über, für die Vf. die Bezeichnung *Triazoxole* wählt. Diese Triazoxole sind im Gegensatz zu ihren Isomeren sehr beständig, unl. in den meisten Lösungsmitteln. Während die Isotriazoxole bei Zers. Oxals., also eine Kette von zwei Kohlenstoffatomen liefern, zers. sich die Triazoxole unter B. von CO₂ und Cyanamid. Vf. erklärt daher die Entstehung der Triazoxole aus den Isotriazoxolen nach folgenden drei Phasen: I. Addition von H₂O unter B. eines Hydroisotriazoxols (Oxims). II. Umlagerung nach BECKMANN. III. Abspaltung von H₂O und Schließung des Triazoxolringes:



Aus den entsprechenden Isotriazoxolen wurden folgende Triazoxole dargestellt: das *p*-Toluylyphenyltriaxol, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{N}(\text{CH}=\text{N})-\text{C}_6\text{H}_4$, F. 211°, das *p*-Toluyll-*p*-tolyltriaxol, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{N}(\text{CH}=\text{N})-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, F. 208°, das *p*-Anisoyltriaxol, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{N}(\text{CH}=\text{N})-\text{H}$, F. 144°, das *p*-Anisoylbenzyltriaxol, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{N}(\text{CH}=\text{N})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 190°, das *p*-Tolyltriaxol, $\text{HC}(\text{O})-\text{O}-\text{N}(\text{CH}=\text{N})-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, F. 138°, das Phenyltriaxol, $\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{N}(\text{CH}=\text{N})-\text{C}_6\text{H}_5$, F. 110–120°; die Muttersubstanz, den Körper $\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{N}(\text{CH}=\text{N})-\text{H}$, das Triaxol, konnte Vf. nicht gewinnen. Vf. hat in seiner Arbeit noch nebenbei folgende Amine analysiert u. beschrieben: Das Benzoylbenzylamin, F. 106°, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$, das *p*-Toluyll-*p*-toluidin, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$, F. 165°, das *p*-Toluyllbenzylamin, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}$, F. 133°, das *p*-Toluyllphenylhydrazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, F. 167°, das *p*-Anisoyllbenzylamin, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}$, F. 126°, und schließlich das *p*-Anisoyllphenylhydrazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, F. 179°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 1. 297–353. 1/12. 1897.)

ROTH.

Adriano Ostrogovich, Über das Methyldioxytriazin. (Gaz. chim. ital. 27. II. 416–29. — C 97. II. 897.)

FROMM.

George Young u. Henry Annable, Benzoylphenylsemicarbazid. Vorläufige Mitteilung. In ihrer früheren Arbeit (J. Chem. Soc. London 71. 200; C. 97. I. 809) hatten die Vff. auf den Unterschied hingewiesen, der zwischen dem von MICHAELIS u. SCHMIDT angegebenen F. 202–203° des Benzoylphenylsemicarbazids u. dem F. 210–211° besteht, den WIDMAN und die Vff. fanden. Es wurde die Möglichkeit erwogen, daß zwei Benzoylphenylsemicarbazide der nämlichen Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2$ existieren. Die Vff. erhielten inzwischen von WIDMAN eine Probe seines Präparates; dasselbe hat in der That F. 211–212°. WILMAN's Benzoylphenylsemicarbazid scheint beinahe oder gänzlich unl. in Bzl. zu sein, und sein F. wurde durch Bzl. nicht beeinflusst. Das Benzoylphenylsemicarbazid der Vff. dagegen ist in sd. Bzl. zl. und krystallisiert aus der Lsg. beim Abkühlen. Bloße Umkrystallisation beeinflusst die Substanz nicht; wohl aber verursacht langes Kochen mit Bzl. eine allmähliche Steigerung des F. Andererseits ist die von den Vff. dargestellte Verb. in sd. W. ll. und krystallisiert bei der Abkühlung unverändert, während WIDMAN's Verb. sich

in ad. W. schwierig l. und bei der Abkühlung mit beträchtlich erniedrigtem F. sich abscheidet.

Bei einer genaueren Untersuchung der B. und Eigenschaften des Benzoylphenylsemicarbazids ergab sich, daß bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Phenylsemicarbazid unter geeigneten Bedingungen drei verschiedene Modifikationen des Benzoylphenylsemicarbazids entstehen, welche F. 202—203°, 205—206° und 210—211° besitzen. Jede von ihnen läßt sich in die beiden anderen verwandeln. Sie zeigen u. Mkr. verschiedene charakteristische Krystallformen und besitzen verschiedene Löslichkeiten und Dichten. Die Form vom höchsten F. scheint nur unter, wenigstens teilweiser, Umwandlung in eine der beiden anderen Formen in Leg. gehen zu können. Diese aber können leicht in reinen Legg. erhalten werden. Die Legg. haben keine Einw. auf das polarisierte Licht. Es werden die Eigenschaften dieser und verwandter Verbb. von den Vff. untersucht. (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 183. 199—200. [4/11^{te}. 1897.])

BODLÄNDER.

J. Moitessier, *Neue Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Mineralsalzen*. Ein und dasselbe Salz kann mit Phenylhydrazin verschiedene Verbb. eingehen. In der folgenden Tabelle sind neben den bereits bekannten Verbb. (II. Reihe) die neuen (I. Reihe) zusammengestellt:

I.	II.
$\text{NiCl}_2 \cdot 5(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$	$\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$
$\text{CoCl}_2 \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$	$\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$
$\text{CoBr}_2 \cdot 5(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$	$\text{CoBr}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$
$\text{CoSO}_4 \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$	$\text{CoSO}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$
$\text{NiSO}_4 \cdot 5(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$	$\text{NiSO}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$

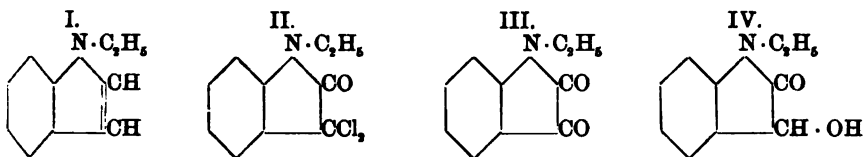
Die neuen Verbb. werden durch Einw. der Salze auf einen großen Überschufs von Phenylhydrazin (meistens in alkoh. Leg.) gewonnen. Sie sind wl. in W. und k. A., unl. oder wl. in Ä. und Chlf., verlieren bei 100° Phenylhydrazin, verändern beim Erhitzen auf 250° nur etwas die Farbe, ohne sich zu zers. — *Phenylhydrazinnickelchlorid*, $\text{NiCl}_2 \cdot 5(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$, blaues, aus rhombischen Blättchen bestehendes Pulver. — *Phenylhydrazinkobaltchlorid*, $\text{CoCl}_2 \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$, rosenrotes Pulver von prismatischen Krystallen. — *Phenylhydrazinkobaltsulfat*, $\text{CoSO}_4 \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$, entsteht beim Verreiben der Komponenten als amorphes, rosenrotes Pulver. Durch Verdunsten der was. Lösung wird es in kurzen Prismen erhalten. — *Phenylhydrazinkobaltbromid*, $\text{CoBr}_2 \cdot 5(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$, orthorhombische Prismen. — *Phenylhydrazinnickelsulfat*, $\text{NiSO}_4 \cdot 5(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$, krystallisiert aus der alkoh. Leg. in Prismen.

Krystallisierte Verbindungen des Phenylhydrazins mit Lithiumsalzen. *Phenylhydrazinlithiumchlorid*, $\text{LiCl} \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)$, entsteht bei Einw. einer 18% ig. alkoh. Leg. von LiCl auf die theoretische Menge Phenylhydrazin. Um die Krystallisation der Leg. hervorzurufen, werden einige Tropfen derselben verdampft und die entstehenden Krystalle zur Leg. gegeben. Es entsteht ein reichlicher Nd. von rhomboidalen Blättchen, F. 150° nach Verlust von Phenylhydrazin, welche zerflüßlich und ll. in W. und A. sind, fast unl. in Ä. und Chlf. (C. r. de l'Acad. des sciences 125. 714—16. [8/11.^{te} 1897.]

HESSE.

A. Michaelis, *Über unsymmetrische Alkylphenylhydrazine und einige Derivate derselben*. Unsymm. Alkylphenylhydrazine kann man, wie Vf. u. B. PHILIPS bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2448; 20. 2485; LIEBIG's Ann. 252. 270; C. 87. 350; 89. II. 410) angegeben haben, leicht und in guter Ausbeute durch Umsetzung von Natriumphenylhydrazin mit Alkylbromiden darstellen. Da die Chlorhydrate der Hydrazine in CHCl_3 ll. und auch in Bzl. zll. sind, so kann man sie leicht von den in genannten Solvenzien fast ganz unl. Chlorhydraten der als Nebenprodd. entstehen-

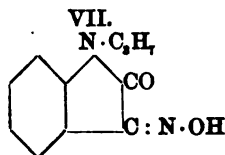
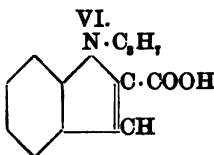
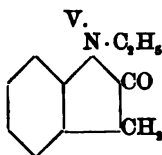
den Basen, Phenylhydrazin und Anilin, trennen. — Nach den Erfahrungen des Vfs. und seiner Schüler besitzt das Natriumphenylhydrazin die gefährlichen Eigenschaften nicht, die ihm WIDMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 946; C. 93. I. 937) zuerteilt. — α -Äthylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$; untersucht von G. Robisch. Darst.: 70 g über KOH getrocknetes und destilliertes Phenylhydrazin werden nach der LIEBIG's Ann. 252. 266 beschriebenen Methode in Na-Phenylhydrazin umgewandelt; letzteres wird unter Bzl. fein zerrieben und am Rückflusskühler mit 47 g Bromäthyl zusammengebracht. Nachdem die alsbald eintretende Rk. vorüber ist, erhitzt man noch etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbade, bis die gelbe Farbe des Kolbeninhaltes in weiß übergegangen ist, schüttelt nach dem Erkalten mit W. durch, trocknet die abgehobene Fl. mit KOH u. destilliert das Bzl. ab. Das rohe α -Äthylphenylhydrazin nimmt man in dem fünffachen Volum wasserfreien $CHCl_3$ auf und fällt durch Einleiten von trockenem HCl Anilin u. Phenylhydrazin aus; beim Einengen des Filtrates



krystallisiert das salzsaure Äthylphenylhydrazin in Körnern, die sich beim Umkrystallisieren aus $CHCl_3 + Bzl.$ in glzde. Blättchen oder Prismen vom F. 137° umwandeln. Das sich an der Luft violett färbende Salz ist in W., A., $CHCl_3$ ll., in k. Bzl. wl. — α -Äthylphenylhydrazin, D^{10}_D 1,018; Kp_{760} 237° (F. i. D.); färbt sich an der Luft bald dunkel; liefert mit Brenztraubens. die schon von E. FISCHER u. O. HESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 565) erhaltene Äthylphenylhydrazinbrenztraubensäure, $(C_6H_5)(C_2H_5)N \cdot N : C(CH_3) \cdot COOH$. Letztere wurde durch Erwärmen mit Salzsäure in N-Äthylindolcarbonsäure umgewandelt, aus welcher durch Erhitzen auf 190—195° das N-Äthylindol (I.) gewonnen wurde. Durch Dest. im Vakuum gereinigt, stellte das letztere ein farbloses, schwach grünlich schimmerndes Öl von nicht unangenehmem Geruch dar; $Kp.$ 252—253° (F. i. D.); D^{10}_D 1,2563. — Pikrat, $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_5N_3O_7$, rote Nadelchen aus Lg.; F. 105°. — N-Äthylchloroxindol (II.) entsteht, wenn man die mit verd. NaOH neutralisierte Lsg. von roher Äthylindolcarbons. bei 5—6° in wss. unterchorigsaures Na einfließen läßt; das ausfallende gelbe Öl erstarrt bald zu Blättchen. Schwachgelbe Prismen oder Tafeln aus Lg., F. 56°; unl. in W., sonst ll. — N-Äthylbromoxindol, $C_{10}H_9BrNO$, analog dargestellt; gelbe Prismen, F. 95—96°. — N-Äthylpseudoisatin (III.), aus den beiden Dihalogenverbb. durch Kochen mit W. erhältlich, eine Methode, die G. COLMAN (LIEBIG's Ann. 248. 114; C. 88. 1483) schon zur Darst. des analogen Methylpseudoisatins benutzt hat. Rote Nadeln aus W., F. 95° (vgl. E. FISCHER, O. HESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 567; A. v. BAEYER, OKONOMIDES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2195). — Digeriert man mit NaOH an Stelle von W., so tritt Aufspaltung des Pyrrolringes ein, und es bildet sich Äthylpseudoisatinsäures Na, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot CO \cdot COONa$, in Form seidenglänzender Nadelchen, die gegen CO_2 beständig sind, von Salzs. jedoch rasch in Äthylpseudoisatin zurückverwandelt werden. — N-Äthylloxindol (IV.) wird dargestellt, indem man zur Lsg. des Äthylpseudoisatins in sd. W. überschüssigen Zn-Staub u. so lange Salzs. hinzufügt, bis die anfangs rote Fl. farblos geworden ist. Prismen aus Bzl.; erweicht bei 143°, schm. bei 154—155°; ll. in W., A., Ä.; färbt sich an der Luft gelb, in wss. Lsg. rot. — N-Äthylloxindol (V.), nach dem Verf. von G. COLMAN (LIEBIG's Ann. 248. 120; C. 88. 1483) durch Reduktion von in wenig A. gel. Äthylbromoxindol mit Zn-Staub + konz. Salzs. gewonnen. Strahlenförmig angeordnete Nadeln aus Aceton oder W., F. 97—98°; giebt in wss. Lsg. mit Bromw. einen weißen krystall-

nischen Körper, der Br-haltig ist und bei 151° schm.; wird von KMnO_4 in Ggw. von etwas NaOH leicht zu Äthyl-pseudoisatin (III.) oxydiert; ist wahrscheinlich identisch mit der von A. v. BAEYER und COMSTOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 1705) durch Äthyliren von Oxindol erhaltenen Verbindung.

Auf analogen Wegen wurden, ebenfalls von G. ROBISCH, die folgenden Verbb. dargestellt: α -Propylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$. An der Luft sich leicht bräunende Fl. von zwiebelartigem Geruch; D. 0,9471; Kp. 247° (F. i. D.); reduziert FEHLING'sche Lsg. erst bei längerem Stehen oder beim Erhitzen. — Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, seidenglänzende Nadelchen aus $\text{CHCl}_3 + \text{Bzl.}$, F. 135°, in Bzl. zll. — *N*-Propylindolcarbonsäure (VI.), Nadeln aus A., F. 170°; sublimiert bei höherem Erhitzen und zerfällt dann in CO_2 und *N*-Propylindol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (farblooses Öl, Kp. 265° (F. i. D.), D^{25}_4 1,0559. — Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7$, rote Nadeln aus Lg., F. 67°. — *N*-Propyldichloroxindol, $\text{C}_8\text{H}_4\text{NOCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, gelbliche Nadeln, F. 67°. —



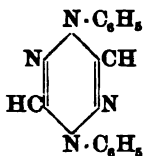
N-Propyldibromoxindol, $\text{C}_8\text{H}_4\text{NOBr}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, Prismen aus A., F. 97°. — *N*-Propylpseudoisatin, $\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, hellrote Nadelchen aus W.; blutrote Tafeln aus Bzl., F. 72°. — Beim Erhitzen von *N*-Propyldihalogenoxindol mit Barytw. wird propylpseudoisatinsäures Barium, $(\text{C}_8\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COO})_2 \cdot \text{Ba}$, in kugelförmigen Aggregaten oder seidenglänzenden, gelben Nadeln erhalten. — Beim Digerieren der wss. Lsg. von *N*-Propylpseudoisatin mit salzs. Hydroxylamin und Soda in berechneten Mengen bildet sich das β -Oxim des *N*-Propylpseudoisatins (VII.), gelbe Krystalle aus Aceton; erweicht bei 76°; schm. bei 88°; ll. — Die $\text{N} \cdot \text{OH}$ -Gruppe dürfte in der β -Stellung stehen, da bei der Einw. von Schwefelammonium kein Indigo entsteht. — *N*-Propyldioxindol, $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, wurde in Form gelblicher Krystalle vom F. 70° aus W. oder verd. A. gewonnen. — *N*-Propyloxindol, $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}(\text{C}_2\text{H}_5)$, farblose Krystalle, F. 68—69°, ll. — Das mit Bromw. erhaltene Prod. krystallisiert aus A. und schmilzt bei 125°.

α -Isopropylphenylhydrazin (nach R. Ilmer), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{NH}_2$, D^{25}_4 0,9588, Kp. 236°. — *N*-Isopropylindolcarbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_2$, F. 183°. — *N*-Isopropylindol, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}$, Kp. 250°. — Pikrat, rote Kryställchen, F. 76°. — Isopropyltrinitrohydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$, aus Isopropylphenylhydrazin u. Pikrylchlorid in A. Braunrote Nadelchen aus A., F. 156°; ll. in A., Ä., Bzl., Eg., wss. Alkalien; unl. in W.; wird von HgO nicht verändert. — Isopropyldinitrohydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, aus Isopropylphenylhydrazin und 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol in A. Braunrote Nadelchen aus A.; l. in A., Ä., Bzl.; unl. in W., wss. Alkalien. — α -Isobutylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{NH}_2$, D^{25}_4 0,9633, Kp. 245°. — Das Chlorhydrat ist in k. Bzl. zll. — *N*-Isobutylindolcarbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_2$, seidenglänzende Nadeln, F. 152°. — *N*-Isobutylindol, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}$, Kp. 260°. — Isobutyltrinitrohydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$, aus Isobutylphenylhydrazin u. Pikrylchlorid, rote Nadeln, F. 105°; in Alkalien mit tiefdunkler Farbe löslich. — Isobutyldinitrohydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, aus Isobutylphenylhydrazin u. Dinitro-1,3-chlor-4-benzol, rote Nadeln aus A., F. 151°; ll. in A., Ä., Bzl.; unl. in wss. Alkali. — α -Isoamylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{NH}_2$, D^{25}_4 0,968, Kp. 262°. — *N*-Isoamylindolcarbonsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_2$, F. 122°. — *N*-Isoamylindol, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}$, Kp. 276°. — Isoamyltrinitrohydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$, rote Nadelchen, F. 58°. — Isoamyldinitrohydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$,

hellgelbe Nadeln, F. 104°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2809—21. 13/12. [5/10.] 1897. Chem. Inst. d. Univ. Rostock.)

STELZNER.

S. Ruhemann, Über die Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf Phenylhydrazin. Anlässlich der von BRUNNER und LEINS kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2587; C. 98. I. 39) über den gleichen Gegenstand veröffentlichten Notiz erinnert Vf. daran, dass er diese Rk. bereits sehr eingehend studiert hat (vgl. J. Chem. Soc. London 53. 850; 55. 242; 57. 50; C. 88. 1612; 89. I. 512; 90. I. 317).



Für das Prod. der Rk., dem nebenstehende Konstitutionsformel zukommt, hat Vf. früher die Bezeichnung „Diphenyltetrazin“ gebraucht, während PINNER (LIEBIG's Ann. 297. 263; C. 97. II. 945) n-Diphenylisodihydrotetrazin vorschlägt. Der beste Name für diese Substanz scheint jedoch dem Vf. der von PEL-

LIZZARI (Gaz. chim. ital. 28. II. 436; C. 97. I. 58)

gewählte und von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1263; C. 97. II. 113) bereits gebrauchte, „Diphenyltetrazolin“, zu sein. — Bei der Einw. von HNO₃ auf diese Substanz entstehen, wie Vf. l. c. bereits gezeigt hat, zwei Nitroderivate. Die über 300° schmelzende, in Eg. swl. Substanz ergab bei der Reduktion mit SnCl₄ farblose Nadeln eines Sn-Doppelsalzes, aus welchem ein ebenfalls in Nadeln kristallisierendes Chlorhydrat, C₁₄H₁₁N₄·NH₄·HCl, und weiterhin ein *Amidodiphenyltetrazolin*, C₁₄H₁₁N₅, erhalten wurde, das aus verd. A. in Nadeln vom F. 188° herauskommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2869—71. 13/12. [1/12.] 1897. Gonville and Caius College. Cambridge.)

STELZNER.

E. Castellana, Über die Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf Benzol. Da die Reaktion zwischen Diazobenzolchlorid und Benzol Diphenyl und Chlorbenzol ergibt (MÖHLAU, BERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1994; C. 93. II. 801), hätte man bei analoger Einw. von Tetrazodiphenylchlorid, Cl·N : N·C₆H₄·C₆H₄·N : N·Cl, auf Bzl. in Ggw. von AlCl₃, die B. von Diphenyldiphenyl, C₆H₅·C₆H₄·C₆H₄·C₆H₅, *p*-Dichlordiphenyl, Cl·C₆H₄·C₆H₄·Cl, und von *p*-Chlor-*p*-phenyldiphenyl, Cl·C₆H₄·C₆H₄·C₆H₅, erwarten sollen. Aus dem Reaktionsprod. konnten durch fraktionierte Dest. und Krystallisation aus A., jedoch nur die beiden letztgenannten Körper isoliert werden, Prismen vom F. 148°, bzw. glänzende Blättchen, die bei 220—220,5°, schmolzen. — *Tetrazodiphenylchlorid* kann nach den folgenden Methoden in Form kleiner, weißer Prismen gewonnen werden, die durch Schlag oder beim Erhitzen auf 106—108° explodieren, in trockenem Zustande aber gut haltbar sind u. sich in W. leicht, in absol. A. oder Ä. jedoch nicht lösen: — 1. Man leitet in die Lsg. von 50 g Benzidin in 300 g absol. A. Salzs. bis zu stark saurer Rk. ein, kühlt auf 5° ab und rührt in den Salzbrei unter Vermeidung von Temperaturerhöhung 35 g Isoamylnitrit. Die erhaltene Lsg. wird filtriert und mit 100 g Ä. gefällt. — 2. Man leitet bei +5° in 50 g fein gepulvertes, salzsaures Benzidin, das mit 100 g 10%ig. HCl verflüchtigt worden ist, N₂O₃ bis zur Lsg., filtriert, fällt mit absol. A. und wäscht die Krystalle mit Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2799—2801. 13/12. [22/11.] 1897. Technische Hochschule. Dresden.)

STELZNER.

J. Precht, Diamidooxydiphenyl, ein neuer Entwickler. Das aus dem Essigsäureester des Oxyazobenzols durch saure Reduktion gewonnene Diamidoxydiphenyl (DBP. 99 960) von der Zus. NH₂·C₆H₄(OH)·C₆H₄·NH₂, soll unter dem Namen *Diphenal* als photographischer Entwickler in den Handel gebracht werden. Die Verb. vereinigt hierzu die Bequemlichkeiten des Rodinals mit den vortrefflichen Eigenschaften der Eisen- und Pyroentwicklung, da sie die Schatten klar zum Vorschein bringt, schleierfrei arbeitet u. dabei in der Abstufung u. Zartheit der Halbtöne vollkommen dem Pyro ähnlich ist. Ihr größter Vorzug aber ist die Eigenschaft, einen außer-

ordentlichen Spielraum in der Exposition zu gestatten u. selbst bei außerordentlicher Überexposition druckfähige Negative zu geben. Sie gleicht während des Prozesses der Entw. am meisten dem Eisenoxalat u. Glycin, übertrifft diese aber an Raschheit der Wirkung.

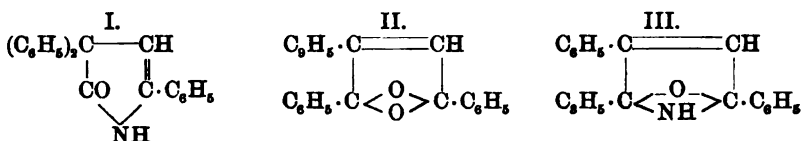
Der fertige Diphenalentwickler ist eine dunkelbraune Lsg., die zum Gebrauche bei normaler u. Überexposition mit 15 Tln. W. verdünnt wird. Für sehr kurz exponierte Momentaufnahmen kann man die Lsg. mit 8—10 Tln. Wasser versetzen. Die Lsg. hält sich unverändert beim Aufbewahren. — Bei normaler Belichtung u. Verd. 1:15 kommt das Bild in etwa 20 Sek. zum Vorschein u. hat hinreichende Dichtigkeit in 5—10 Min. — Unterexponierte Platten kann man bei der Verd. 1:8 ohne Schaden $\frac{1}{2}$ Std. u. länger entwickeln. Nach kurzer Übung entwickelt man richtig exponierte Platten sicher in einer Lsg. von 1:10. Die Platten müssen nach dem Entwickeln sehr gut abgespült werden; eine Verunreinigung des Fixierbades mit dem anhängenden Entwickler ist zu vermeiden, da die Mischung von Fixierlsg. und Diphenallsg. Silber l. u. das Bild abschwächt. Das Diphenal zeigt auch bei Abwesenheit von Alkali Entwicklungsvermögen. (Phot. Arch. 38. 168—72. 20/11. [7/9.] 1897. Heidelberg.)

PROSKAUER.

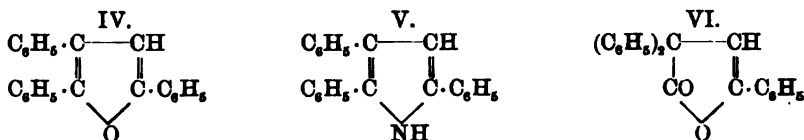
Francis R. Japp und Alfred Tingle, *Ammoniak- und Phenylhydrazinderivate des α - β -Dibenzoylcinnamens (Anhydracetophenonbenzils)*. Durch Kondensation von Benzil mit Acetophenon erhielten JAPP u. KLINGEMANN eine Verb., F. 129°, welche sie als Anhydracetophenonbenzil, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, auffassen. Daraus erhielten dieselben Autoren (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2936; C. 88. 1615) durch Einw. von Ammoniak eine Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}$, F. 180°, nach der Gleichung:



die sie als *Dibenzoylcinnamenimid* bezeichneten. Letztere Verb. geht in der Wärme leicht in *Triphenylpyrrholon*, Formel I., F. 221°, über. Wegen dieser leichten Umwandlung konnte die Konst. der ursprünglichen Verb. vom F. 180° nur durch Rkk. in der Kälte ermittelt werden. Es gelang, durch Oxydation von Dibenzoylcinnamenimid

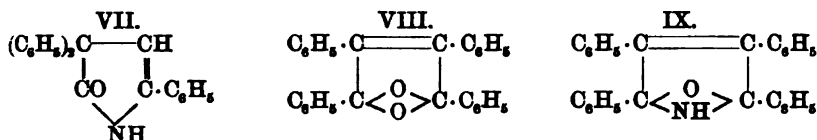


mit Chromtrioxyd in Eisessiglsg. in der Kälte Dibenzamid und Dibenzoylcinnamen darzustellen. Etwas Benzamid entsteht durch Hydrolyse des Dibenzamids. Daß Dibenzoylcinnamen (Anhydracetophenonbenzil) regeneriert wird, beweist, daß keine Umlagerung des ursprünglichen Prod. stattgefunden hat. Die Entstehung von Dibenzamid ist ein Beweis dafür, daß die Verb. die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ enthält; ebenso muß Dibenzoylcinnamen die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ enthalten. Dem *Dibenzoylcinnamen*, F. 129°, und dem *Dibenzoylcinnamenimid* schreiben die Vff. die

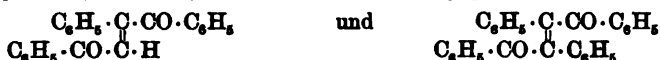


Formeln II. und III. zu. Bei der Reduktion von Dibenzoylcinnamen und von Dibenzoylcinnamenimid mit Zinkstaub in der Kälte entstehen *Triphenylfurfuran*, For-

mel IV., und *Triphenylpyrrhol*, Formel V. In der Wärme erfolgt in beiden Verbb. eine Benzilsäurewanderung unter Entstehung von *Triphenylcrotolacton*, Formel VI., und *Triphenylpyrrholon*, Formel VII. In analoger Weise müssen dem *Dibenzoylstilben* und *Dibenzoylstilbenimid* die Formeln VIII und IX. zugeschrieben werden.



Die fumaroiden Modifikationen, das *Isodibenzoylcinnamen*, F. 198°, und das *Isodibenzoylstilben*, F. 232° (ZININ's oktaedrisches *Oxylepiden*) haben die Formeln:

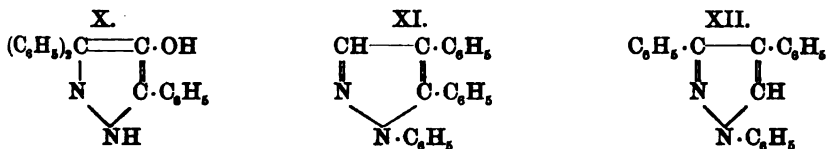


u. verhalten sich dem entsprechend gegen Phenylhydrazin als ungesättigte Diketone, während die maleinoiden Formen gegen Phenylhydrazin ein anomales Verhalten zeigen.

Dafs das Dibenzamid bei der Oxydation nicht aus dem Umlagerungsprod. des Dibenzoylcinnamenimide, dem Triphenylpyrrholon, entstanden ist, geht daraus hervor, dafs bei der Oxydation des letzteren ein Atom Sauerstoff aufgenommen wird, welches wahrscheinlich die Formel X. eines *Triphenylhydroxypyrrholons* besitzt u. beim Kochen mit Alkalien unter Entw. von Ammoniak in ein Gemisch von Benzils. und Benzoës. übergeht.

Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Dibenzoylcinnamen entsteht nach JAPP und KLINGEMANN neben der Verb. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$, F. 230°, eine Verb. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$, F. 173 bis 174°, und ein Triphenylpyrazol, welches mit dem 1 : 4 : 5-Triphenylpyrazol (Formel XI.) von BISCHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1889; C. 93. II. 426) identisch ist. Destilliert man die Verb. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$, F. 230°, so entsteht das 1 : 3 : 4-Triphenylpyrazol (Formel XII.). In beiden Fällen wird bei der Einw. des Triphenylhydrazins eine Benzoylgruppe eliminiert. Beide Verbb. sind von dem von KNOBE und LAUBMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1206; C. 88. 738) dargestellten 1 : 3 : 5-Triphenylpyrazol verschieden. Wahrscheinlich entsteht zunächst durch Hydrolyse aus dem Dibenzoylcinnamen Phenylbenzoylacetaldehyd, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{CHO} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO} \end{array}$, der mit Phenyl-

hydrazin die beiden Pyrazole geben kann. Die Verb. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$ enthält wahrscheinlich beide Stickstoffatome als Bestandteile einer geschlossenen Kette; es müfste dann die Formel dieser Verb. analog oder identisch sein mit der Formel des von A. SMITH (J. Chem. Soc. London 57. 647; C. 90. II. 241) durch Einw. von Phenylhydrazin auf Acetylacetophenon dargestellten Tetraphenyldihydro-1 : 2-diazins. Ob die Verb. ein doppelt so großes Molekulargewicht besitzt, als der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$ entspricht, was KLINGEMANN annimmt, konnte wegen ihrer Unlöslichkeit nicht festgestellt werden.

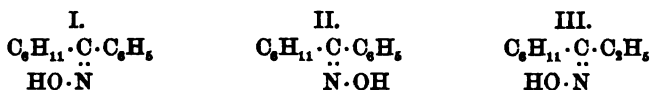


Bei der Oxydation von *Dibenzoylcinnamenamid* (Formel III.) durch Chroms. in der Kälte entstand Dibenzamid, F. 147°, und Benzamid, F. 128°. Bei der Reduktion in der Kälte mit Zinkstaub in Eg. entstand *Triphenylpyrrhol* (Formel V.), F. 140

bis 141°. Das Umwandlungsprod. des Dibenzoylcinnamenimids, das *Triphenylpyrrholon* (Formel VII.), gab bei der Oxydation mit Chroms. in *Eg. Triphenylhydroxypyrrholon* (Formel X.). Es bildet farblose, durchsichtige Rhomboeder, die denen des Kalkspats sehr ähnlich sind und etwa dieselbe Doppelbrechung besitzen wie Kalkspat, F. 168°, unl. in Alkalicarbonaten, werden durch Ätzalkalien zersetzt. Daneben bildete sich eine in kleinen Nadeln krystallisierende Substanz, F. 163°, die nicht untersucht werden konnte. Bei der Einw. von konz. Kalilauge auf Triphenylhydroxypyrrholon entstanden Benzils. und Benzoës. Wurde die gelbe Verb. C₁₈H₁₁N₃, F. 230°, welche durch die Einw. von Phenylhydrazin auf Dibenzoylcinnamen erhalten worden war, unter vermindertem Druck der trockenen Dest. unterworfen, so ging bei 35 mm und 340° ein Öl über, aus welchem Nadeln einer Verb. F. 183° isoliert wurden, die mit dem 1 : 3 : 4-Triphenylpyrazol (Formel XII.) von A. SMITH identisch ist; Nadeln, wl. in h. A., ll. in Bzl. (J. Chem. Soc. London 71. 1138—48. Nov. 1897. Univ. of Aberdeen.)

BODLÄNDER.

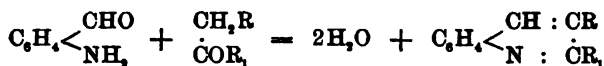
W. Scharvin, *Über die Oxime des Hexahydrobenzophenons und Hexahydropropiophenons* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1940; C. 97. II. 759). Die Konfiguration der beiden *Hexahydrobenzophenonoxime* hat sich mit Hilfe der BECKMANN'schen Umlagerung ermitteln lassen. Das α-Oxim, dessen F. bei 158° und nicht bei 155° liegt, wie früher angegeben; reagiert in absol. Ä. mit PCl₅ nur langsam; das erhaltene Chlorid ergab, mit W. zerlegt, das *Benzoylhexamethylenamin*, C₆H₁₁·NH·CO·C₆H₅, von BAEYER (LIEBIG's Ann. 278. 104; C. 94. I. 496); dem α-Oxim ist deshalb Formel I. zu geben. — Das β-Oxim reagiert mit PCl₅ momentan unter stürmischer Entw. von HCl; das Chlorid liefert bei der Zerlegung mit W. weisse Nadeln vom F. 130—131°, die *Hexahydrobenzanilid*, C₆H₁₁·CO·NH·C₆H₅, sein müssen, da sie sich leicht in Anilin und Hexahydrobenzoës. spalten lassen; dem β-Oxim kommt demgemäß Formel II. zu. — *Hexahydropropiophenon*, C₆H₁₁·CO·C₂H₅, eine farblose, stark lichtbrechende Fl. von angenehmem Geruch, die bei 195° siedet, wird durch Einw. von 2 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. Hexahydrobenzoylchlorid dargestellt; es vereinigt sich nicht mit Na-Disulfit und liefert mit NH₃·OH nur ein Oxim. *Hexahydropropiophenonoxim*, durchsichtige Tafeln aus verd. A. vom F. 72 bis 73°, muß die Formel III. besitzen, da es bei der BECKMANN'schen Umlagerung



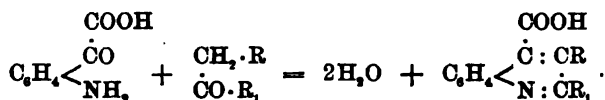
Propionylhexamethylenamin, C₆H₁₁·NH·CO·C₂H₅, ergab, das aus A. in seidenglänzenden Nadeln vom F. 88° herauskam. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2862—65. 13/12. [1/11.] 1897. Lab. von Dr. DITTRICH. Heidelberg.)

STELNER.

W. Pfizinger, *Über Kondensationen der Isatinsäure zu Cinchoninsäurederivaten*. FRIEDLÄNDER hat aus dem o-Amidobenzaldehyd nach der Gleichung:

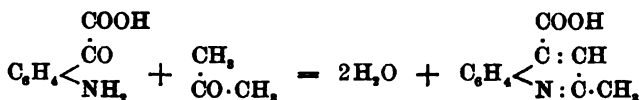


Chinolin und Chinolinderivate erhalten. Vf. verallgemeinert diese Synthese, indem er statt Amidobenzaldehyd Isatins. anwendet und so zu Derivaten der Cinchonins. gelangt:

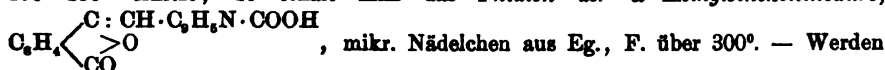


Diese Rk. gelingt mit Acetaldehyd nicht, so daß Cinchonins. selbst direkt auf diesem Wege nicht dargestellt werden kann, dagegen gelingt die Rk. mit einer ganzen Reihe von Ketonen und Ketonensäuren.

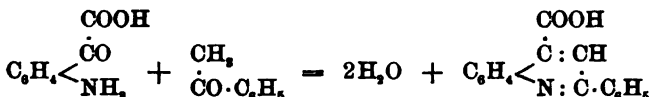
Werden 15 g Isatins., 30 g Aceton, 225 ccm W. und 105 ccm 30%ig. NaOH 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, so bildet sich nach der Gleichung:



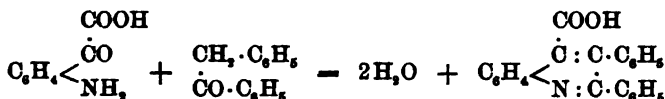
α-Methylcinchoninsäure, Krystalle aus W., F. 240—241°, ll. in A. und Eg., wl. in W., zll. in Aceton, wl. in Ä., Bzl., fast unl. in PAe., welche sowohl mit SS., wie mit Basen Salze bildet. Das Platindoppelsalz der *α*-Methylcinchonins., $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, schmilzt bei 220°, das Bromhydrat krystallisiert je nach den Bedingungen mit 2 H₂O oder mit 1 H₂O, das Dichromat, $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, bildet orangerote Prismen aus W., das Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, grüngelbe Nadeln, F. 190—191°, aus A. Vf. stellt ferner dar die Natrium-, Calcium-, Blei-, Zink-, Kupfer-, Quecksilber-, Barium- und Magnesiumsalze der *α*-Methylcinchonins. und analysiert das Silbersalz $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{COOAg}$. Der *Äthylester der α-Methylcinchoninsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Nadelchen aus PAe., F. 77°, entsteht aus der S. u. alkoh. HCl bei gewöhnlicher Temperatur, liefert ein Pikrat, F. 155—156°, ein Chloroplatinat, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, F. 203°, und wird durch NH₃ bei 100° in das *Amid der α-Methylcinchoninsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CONH}_2$, Nadeln aus Wasser, F. 239°, übergeführt. Werden Methylcinchoninsäure, Phtalsäureanhydrid und Chlorsink auf 170—180° erhitzt, so erhält man das *Phthalon der α-Methylcinchoninsäure*,



Isatins., Acetophenon u. alkoh. KOH auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht nach der Gleichung:

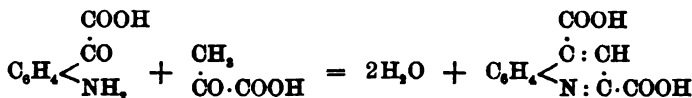


α-Phenylcinchoninsäure, identisch mit der von DÖBNER auf anderem Wege erhaltenen Verb. Die *α*-Phenylcinchonins. bildet Nadeln aus W., F. 208—209°, ist zll. in A., Aceton und Eg., wl. in Bzl. und Ä., fast unl. in PAe., bildet ein Chlorhydrat, Sulfat, Chromat, das Platindoppelsalz $(\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, ferner Natrium-, Barium-, Kupfer-, Blei-, Zinksalze, das Calciumsalz $(\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_4)_2 \cdot \text{Ca} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus W., das Silbersalz $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_4 \cdot \text{Ag} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Der *Äthylester der α-Phenylcinchoninsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Krystalle aus A., F. 50—51°, fast unl. in W., zll. in A., Ä., Bzl. und PAe., entsteht aus der Methylcinchoninsäure, bildet das Pikrat $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, grüngelbe Nadeln aus A., F. 144—145°, und das Chloroplatinat $(\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, F. 210—211°. Bei der Dest. mit Kalk wird die *α*-Phenylcinchonins. in CO₂ und *α-Phenylchinolin*, F. 84°, gespalten. — Löst man in eine sd. alkal.-alkoh. Lsg. von Isatin langsam Desoxybenzoin in alkoh. Lsg. tropfen, so entsteht nach der Gleichung:

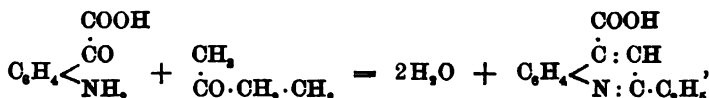


α-β-Diphenylcinchoninsäure, weiße Nadeln aus absol. A., F. 295°, ll. in Eg. und Aceton, wl. in A., Ä. und Bzl., fast unl. in W., welche fast keine basischen Eigenschaften mehr hat und daher nur sehr zers. Salze mit SS., aber schöne Salze mit Basen liefert. Analysiert werden $C_{21}H_{14}N \cdot COONa + 8H_2O$, $(C_{21}H_{14}NO_2)_2Ca + 9H_2O$, $C_{21}H_{14}NO_2Ag$ und $C_{21}H_{14}NO_2Ag + H_2O$. Wird die *α-β-Diphenylcinchoninsäure* längere Zeit über ihren F. erhitzt, so verliert sie CO_2 und verwandelt sich in *α-β-*

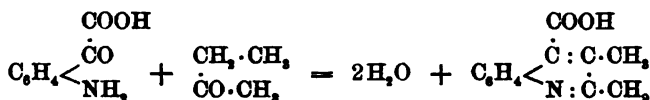
Diphenylchinolin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} : C_6H_5 \\ \text{N} : \dot{C} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$, trikline Pyramiden aus absol. A., F. 90 bis 91°, Kp_{90} 310°, welches wohl identisch ist mit der von BUDEBERG auf anderem Wege gewonnenen Verb., in sauren Legg. blau fluoresziert, in das Platindoppelsalz $(C_{21}H_{14}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, in das Pikrat $C_{21}H_{14}N \cdot C_6H_5(NO_2)_2OH$, F. 223—224°, in das Jodmethylat $C_{21}H_{14}N \cdot OH_2J$, F. 231°, u. in das Platindoppelsalz des Chlormethylats $(C_{21}H_{14}N \cdot CH_2Cl)_2PtCl_4$ übergeführt wird. — Isatins. und Brenztraubens. vereinigen sich in Ggw. von starker KOH, schm. bei gewöhnlicher Temperatur:



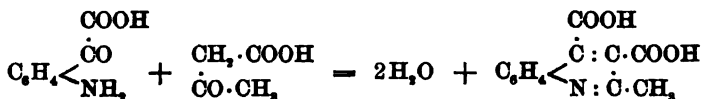
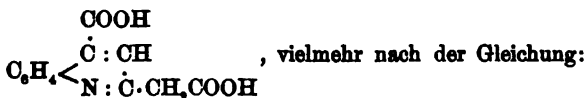
unter B. von *α-γ-Chinolindicarbonsäure*, schwach gelbe Nadeln aus W., F. 245°, welche von DÖBNER und PETERS bereits auf anderem Wege erhalten worden ist. Die *α-γ-Chinolindicarbons.* vereinigt sich nicht mehr mit SS. zu Salzen, wohl aber mit Basen. Analysiert wird das Kaliumsalz $C_6H_5N(COOK)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, dargestellt die Natrium-, Calcium-, Barium-, Kupfer-, Blei-, Quecksilber-, Magnesium- u. Silber-salze. Durch Dest. der *α-γ-Chinolindicarbons.* hat DÖBNER Chinolin erhalten, bei vorsichtigem Erhitzen auf 240° gelingt es jedoch, nur ein Carboxyl abzuspalten und die Dicarbon. in *Cinchoninsäure* überzuführen. — Isatins. u. Methyläthylketon reagieren in alkal. Leg. nicht nach der Gleichung:



sondern vielmehr nach der anderen möglichen Gleichung:

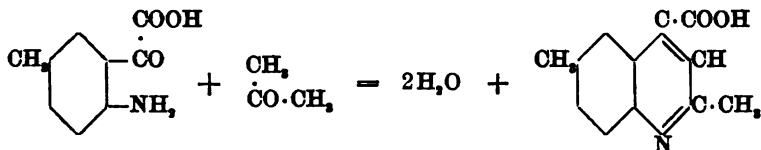


unter B. von *α-β-Dimethylcinchoninsäure*, Blättchen aus sd. W., F. über 310°, welche durch Dest. über Kalk in das *α-β-Dimethylchinolin* von ROHDE verwandelt wird. — Analog bilden Isatinsäure und Acetessigester in alkalischer Lösung nicht die Säure



eine *Chinaldindicarbonsäure*, krystallwasserhaltige Nadeln aus W., F. 236—237°, welche Neigung zur Anhydridbildung zeigt, bei längerem Erhitzen in CO_2 u. Chinaldin

gespalten wird und das Silbersalz $C_{10}H_7N(COOAg)_2$ bildet. — Auch die *p*-Methylisatinsäure ist reaktionsfähig; sie kondensiert sich in alkal. Lag. mit Aceton nach der Gleichung:



zu *p*- α -Dimethyleinichoninsäure, weiße, silberglänzende Blättchen aus W., F. 261°, welche das Platindoppelsalz $(C_{11}H_{11}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, F. 243–244°, das Silbersalz $C_{11}H_{10}NO_3Ag$, swl. in W., bildet und bei der Dest. über Kalk das von DÖBNER und MILLER auch von JACOBSEN u. REIMER dargestellte *p*-Methylchinaldin, F. 57°, liefert. (J. pr. Chem. [2] 56. 283–320. 20/11. 1897. Leipzig.) FROMM.

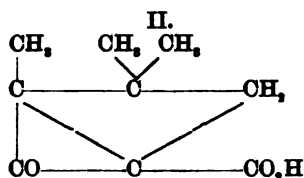
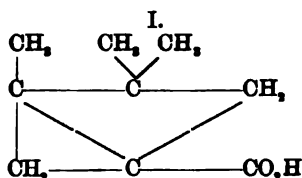
S. Tolloczko, *Zur Struktur der Terpene und verwandter Verbindungen*. Abhandlung IV. XI. *Über Oxydation des Menthomenthens*. Vf. setzt die Unters. WAGNER's (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 26. 327; C. 94. II. 287; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28. 56. 484) fort. Zu dem bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1636–44; C. 95. I. 543) Mitgeteilten fügt er die Unters. der bei Einw. von H_2SO_4 auf Menthol neben einer niedrigeren resultierenden Fraktion Kp. 210–300° hinzu. Dieselbe zerfällt bei Dest. in zwei Fraktionen: Kp.₁₈. 184–187° u. Kp.₁₈. bis 270°. — Erstere enthält einen Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{38}$ (bestimmt nach BECKMANN und durch Löslichkeitsdepression, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 804), Kp.₂₀. 190–191. D₂₀. 0,8814; D₂₅. 0,8801; D₄. 0,8944. Refraktionskoeffizient (PULFRICH's Refraktometer $t = 22^\circ$) n_D 1,4841. Optisch inaktiv; farblose, geruchlose, dicke Fl. Bei Einw. von Br wird HBr abgeschieden. $KMnO_4$ wird nur schwer entfärbt. — In einem Vers., die Einw. von H_2SO_4 auf *Borneol* nach dem bei dem Menthol (l. c.) eingehaltenen Schema zu leiten, wurden erhalten: 1. Sulfoisocymols. 2. Prod., Kp. 162–168°, Br nicht entfärbend. 3. Höher siedende, selbst im Vakuum schwer dest. Fl. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 39–63. Warschau. 26/11. 1896.) PINKUS.

Iw. Kondakow und **Th. Gorbunow**, *Über einen neuen Fall der Isomerisation des Dihydrocarbons zu Carvenon*. Vf. wollen prüfen, ob *Carvomenthol* mit Haloiden des Phosphors u. Halogenwasserstoffs. ebenso anormal reagiert, wie es KONDAKOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1618; C. 95. II. 446) für Menthol nachgewiesen hat. Es wurde nach einer einfachen Methode für die Darst. des Carvonmenthols gesucht und zu dem Zweck *Dihydrocarvon*, Δ 8,9, $CH_3 < \begin{smallmatrix} CO-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}$, mit HBr behandelt, um daraus durch Zinkstaubreduktion das Tetrahydrocarvon zu gewinnen. Es zeigte sich aber, daß Dihydrocarvon, in PAe.-Lsg. u. auch in Eg.-Lsg. bei -20° mit HBr behandelt, zu $\frac{1}{4}$ direkt in *Carvenon* verwandelt wird; die höher siedenden Br-haltigen Prodd. gehen durch Zn-Staub u. A. ebenfalls in Carvenon über (Kp. 232 bis 233°; D₂₀. 0,921; n_D 1,476 64; vgl. WALLACH, LIEBIG's Ann. 277. 127; C. 93. II. 1056). Nebenprodd. wurden nicht beobachtet. Carvenon addiert in Eg.-Lsg. nur sehr schwierig HBr. Es läßt sich nach WALLACH (l. c. 107) in Carvomenthol überführen. — Dihydrocarvon nimmt in Eg.-Lsg. bei Zimmertemperatur HCl auf und geht in *Chlorwasserstoffdihydrocarvon* (?), $C_{10}H_{17}ClO$, über. D₂₀. 1,0266; Kp.₁₈. 155,5 bis 157°; $[\alpha]_D$ 11,72; n_D^{20} 1,478 77. Wandelt sich durch alkoh. Natron in der Hitze in *Caron* um. (J. pr. Chem. [2] 56. 248–57. 9/10. 1897.) RASSOW.

W. H. Perkin jun., *Sulfocamphylsäure*. Wie der Vf. früher (Proceedings Chem. Soc. 1895. Nr. 11. 23; C. 95. I. 693) mitgeteilt hat, entsteht bei Behandlung

des Kaliumsalzes von Sulfocamphyls. mit Phosphorpentabromid das Sulfobromid $C_9H_{11}(SO,Br)CO_2H$, aus dem durch Elimination von Schwefeldioxyd eine Säure der Formel $C_9H_{11}BrCOOH$ erhalten wird, welche, da sie bei Behandlung mit alkoh. Kali β -Camphyls. giebt, als *Bromdihydro- β -camphylsäure* bezeichnet wird. In analoger Weise, durch Behandlung des Kaliumsalzes der Sulfocamphyls. mit Phosphorpentachlorid wurde das Camphylsulfocchlorid, $C_9H_{11}(SO,Cl)CO_2H$, dargestellt. Die Verb. schm. bei 168—170° und erleidet bei dieser Temperatur langsame Zers. unter Entw. von Schwefeldioxyd und B. von *Chlordihydro- β -camphylsäure*, einer krystallinischen, bei 105—106° schm. Verb. Beim Kochen mit alkoh. Kali spaltet die Säure Chlorwasserstoff ab und geht in β -Camphyls. über. In der letzten Mitteilung über Sulfocamphyls. (Proceedings Chem. Soc. 1896. Nr. 12. 189; C. 97. I. 101) war angegeben worden, daß bei Behandlung von β -Camphyls. mit Phosphortrichlorid u. Destillation des Prod. unter vermindertem Druck das Chlorid einer bei 130° schm. S. erhalten wurde, die für isomer mit Camphyls. angesehen und deshalb als *Iso- β -camphylsäure* bezeichnet worden war. Indessen stellte sich bei genauerer Unters. heraus, daß bei der Dest. des Chlorids der β -Camphyls. eine geringe Zers. u. Verkohlung eintritt u. dass diese eine Reduktion des Chlorids zu dem Chlorid einer S. $C_9H_{14}O_2$ verursacht. Letztere S. ist identisch mit der *Isolauronolsäure*, welche KOENIGS und HOERLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 813; C. 93. I. 943) und der Vf. (Proceedings Chem. Soc. 1893. Nr. 9. 109; C. 93. II. 50) durch Elimination von Schwefels. aus der Sulfocamphyls. erhalten hatten.

Dieselbe Isolauronols. entsteht neben einer ihr vielleicht isomeren flüssigen S. auch bei Reduktion von β -Camphyls. mit Natriumamalgam unter gewissen Bedingungen oder beim Schmelzen von Sulfocamphyls. mit Natron in einem gußeisernen Tiegel. Beim Schmelzen mit Natron in einer Nickelschale giebt Sulfocamphyls. ein Gemisch von α - und β -Camphyls., $C_9H_{11}O_2$. Im eisernen Tiegel wirkt das Eisen, indem es in Oxyd übergeht, reduzierend, unter B. großer Mengen Isolauronols., $C_9H_{14}O_2$. Diese S. wird, wie KOENIGS u. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 3466; C. 95. I. 383) gezeigt haben, leicht zu Isolaurons., $C_9H_{12}O_2$, oxydiert, einer Ketons., die ein charakteristisches Oxim und ein Semicarbazid liefert. Die Isolaurons. wird durch Natriumamalgam leicht in *Dihydroisolauronsäure*, $C_9H_{14}O_3$, F. 88°, verwandelt; KOENIGS u. MEYER geben an, daß sie bei der Reduktion mit Natriumamalgam ein Lakt., $C_9H_{14}O_3$, F. 47—50°, neben einer bei 80—81° schm. Substanz erhalten haben, die sie für ein Gemisch von zwei SS., $C_9H_{14}O_3$ und $C_9H_{16}O_3$, ansehen.



Die Isolaurons. wird durch Oxydationsmittel unter gewissen Bedingungen in Dimethylbernsteins., $COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, und eine *Ketonsäure*, $C_9H_{14}O_3$, F. 51°, gespalten. Die Ketons. geht bei der Oxydation über in α - α -Dimethylglutars., $CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, und ist demnach identisch mit der früher (Proceedings Chem. Soc. 1896. Nr. 12. 190; C. 97. I. 101) durch Oxydation von β -Camphyls. erhaltenen S. $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. — Diese Verss. über Sulfocamphyls. u. deren Derivate führen zur Annahme der Formel I. für *Isolauronolsäure* und von Formel II. für *Isolauronsäure*.

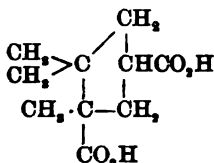
Da Sulfocamphyls. bei der Erhitzung in Isolauronols. und Schwefels. gespalten wird, und die Isolauronols. beim Erhitzen mit Schwefels. auf 90° wieder in Sulfo-

camphyla. übergeht, wird durch die Bestimmung der Konstitution der Isolauronols. auch Licht auf die Formel der Sulfocamphyla. und auf die Umlagerungen geworfen, die während der B. dieser Sulfos. aus Camphers. stattfinden. (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 183. 200—2. [4/11.* 1897.])

BODLÄNDER.

Arthur W. Crossley und W. H. Perkin jun., *Über die Zersetzung der Camphersäure durch Schmelzen mit Kali oder Natron.* Bei der Einw. von geschmolzenem Kali auf Camphersäure erhält man ein kompliziertes Gemisch von SS. Der flüchtige Anteil besteht aus Essigs., Propions., Isobutters., Isovalerians. und Methylisopropyl-essigs. nebst SS. der Formeln $C_6H_{11} \cdot CO_2H$, $C_7H_{13} \cdot CO_2H$ und $C_8H_{17} \cdot CO_2H$, deren Konstitution noch zweifelhaft ist. Die nicht flüchtigen SS. sind Pimelins. (Isopropylbernsteins.) und eine neue Substanz, die *Dihydrocamphersäure*. Diese S. hat die Formel $C_{10}H_{18}O_4$ und krystallisiert in kugeligen Aggregaten, F. 105—106°. Durch Oxydation mit verd. Salpeters. geht die S. über in Bernsteins., Oxals. und eine S. der Formel $C_8H_{14}O_4$, welche wahrscheinlich mit der α - β -Trimethylglutarsäure von BALBIANO identisch ist. Durch Essigsäureanhydrid wird Dihydrocamphers. in ihr Anhydrid verwandelt, welches bei seinem Kp. CO_2 entwickelt u. ein cykliches Keton der Formel $C_8H_{14}O$ giebt. Dieses *Dihydrocamphoketon* ist eine bei 180—181° sd. Fl., die stark nach Pfefferminze riecht. Es bildet ein fl. Ketoxim u. ein bei 202 bis 203° schm. Semicarbazon.

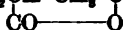
Beim Schmelzen von Camphers. mit Ätznatron entstehen andere Prodd. Es wurden dieselben flüchtigen SS. erhalten, wie beim Schmelzen mit Ätzkali, aber daneben eine *ungesättigte Säure* der Formel $C_8H_{12}CO_2H$. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen SS. bestehen aus großen Mengen Pimelins. neben zwei neuen SS., der *Pseudocamphersäure*, $C_{10}H_{18}O_4$ und einer *Säure* der Formel $C_8H_{16}O_4$, Kp. 254 bis 257°. Pseudocamphers. krystallisiert aus W. in farblosen, sechseitigen, sternförmig gruppierten Tafeln mit abgestumpften Kanten, F. 119—120°. Sie Säure bildet ein krystallisiertes Anhydrid, F. 52—53°, und eine Anils., F. 208°. Ein fernerer Unterschied von der isomeren d-Camphers. ist, daß die S. bei Behandlung mit Schwefels. nicht unter Entw. von CO_2 eine Sulfons. giebt. Die Vf. ziehen aus den Ver-



suchsergebnissen den Schlufs, daß die Camphersäure die durch nebenstehende Formel ausgedrückte Konstitution besitzt. (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 184. 217—18. [18/11.* 1897.])

BODLÄNDER.

W. H. Bentley u. W. H. Perkin jun., *Versuche über die Synthese von Camphersäure.* Die Vf. versuchten eine S. von der (Proceedings Chem. Soc. 1896. Nr. 12. 189; C. 97. I. 101) vorgeschlagenen Formel für Camphers. darzustellen. Es wurde Isobutylmethylhydroxylglutarsäure, $(CH_3)_2 \cdot CH^* \cdot CH_2 \cdot OH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)(CH_3) \cdot OH^*$ dargestellt. Es gelang aber nicht, aus ihr W. an den durch die ** ange deuteten Stellen abzuspalten. Vielmehr entstand bei der Entwässerung meist die Laktonsäure $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder eines ihrer Derivate. Es wurden fol-



gende Stoffe dargestellt:

Bromisobutyllessigsäureäthylester, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2C_2H_5$, ein Öl von Kp., 100—103°, giebt mit Natriumacetessigester den *Acetylisobutylbernsteinsäureäthylester*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$, ein farbloses Öl, Kp., 160°, welches bei



der Hydrolyse durch verd. Salzs. oder Schwefels. in *Isobutylbernsteinsäure*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 109°, übergeht. Wendet man aber konz. Salzs. für die Hydrolyse an, so entsteht *Isobutylärvikinsäure* $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)CH_2 \cdot$

COOCH_3 ; ein farbloses Öl, Kp_{760} 190°, welches ein bei 192° schm. Semicarbazon bildet u. durch Brom in Ggw. von Ätzkali zu Isobutylbernsteins. oxydiert wird. Isobutyl-lävulins. vereinigt sich leicht mit Oyanwasserstoff unter B. von *Isobutylhydroxycyan-valeriansäure*, $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CN})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, die mit einem Mol. W. in Nadeln, F. 95—96°, krystallisiert. Bei der Dest. geht die S. in das entsprechende *Lakton*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CN})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{CO}$, F. 53° über. Sättigt man eine alkoh. Lsg. der

Hydroxycyana. mit Chlorwasserstoff, so erfolgt Hydrolyse unter B. des *Isobutyl-methylhydroxyglutarsäureäthylesters*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Dieser Ester verliert bei der Dest. Äthylalkohol unter B. des *Äthyläthers des Laktons der Isobutylmethylhydroxyglutarsäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{CO}$, eines Öles,

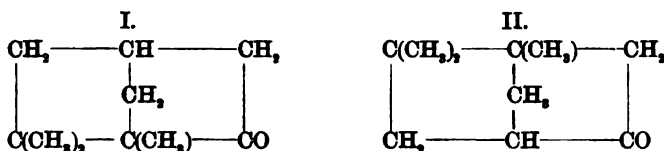
von Kp_{17} 168°. Diese Verb. wird durch Hydrolyse mit alkoh. Kali in *Isobutylmethylhydroxyglutarsäure* verwandelt, eine krystallinische Säure der Formel:



die bei 134° unter Abscheidung von W. u. B. des *Laktons*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{CO}$, F. 80°, schm. (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 184. 218—19. [17/11.* 1897.])

BODLÄNDER.

S. B. Schryver, *Synthese einer Isomeren der Camphoronsäure*. Die Säure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ wurde durch Behandlung von Methylacrylsäureester $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit Natriummethylmalonsäureester dargestellt. Das dabei erhaltene Additionsprod. $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CNa}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ wurde nicht isoliert, sondern direkt mit Jodessigester behandelt. Unter den entstehenden Prodd. war auch die Verb. $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, welche bei der Hydrolyse eine S. der obigen Formel gab. Die S. wurde mit Hilfe ihres in Essigs. unl. Bleisalzes in Form eines Sirups isoliert; dieser gab bei Behandlung mit Salpeters. eine krystallinische Oxyd. der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_7$.

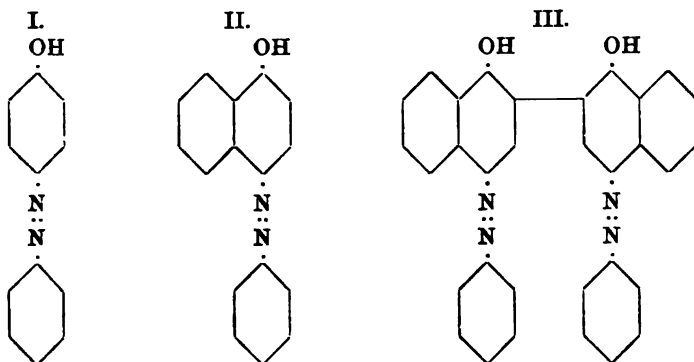


In der an die Arbeiten von CROSSLEY und PERKIN, BENTLEY und PERKIN und von dem Vf. sich anschließenden Debatte hob KIPPING hervor, daß ihm die Formel von BREDT zur Deutung der Versuchsergebnisse nicht weniger geeignet erscheine als die von den Vff. aufgestellte Formel. FORSTER betonte, daß die Anschauung der Vff. für den Campher eine der Formeln I oder II zu involvieren scheine, von denen die zweite besser mit dem Verhalten des Campheroxims bei der Entwässerung und mit der Isomerie der beiden Reihen von Campholenderivaten zu harmonieren scheine. Es müsse aber, bevor eine der beiden Formeln angenommen werde, gezeigt werden, wie die Entstehung von Cymol und Carvacrol aus Campher dadurch gedeutet werde; die Formel von BREDT erklärt leicht die Entstehung dieser Verbb. Die Darst. der S. $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ beim Schmelzen von Camphers. mit Alkali findet ihre Deutung nicht nur durch die neue Campher-säureformel, sondern auch durch die Formel von BREDT. CROSSLEY weist dem gegenüber darauf hin, daß der Hauptbeweis für die PERKIN'sche Formel der Camphers. sich in dessen Abhandlung über Sulfocamphyls. findet; die B. der α - α - β - β -Tetra-

methyladipins. (Dihydrocamphers.) werde durch die Formel von BREDT nicht erklärt. (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 184. 220—21. [18/11.* 1897].) BODL.

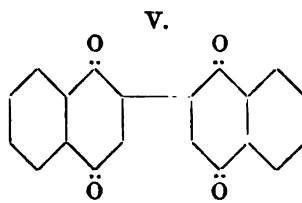
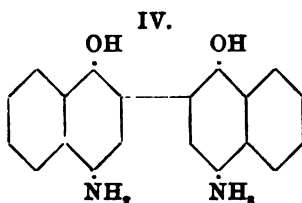
John Addyman Gardner und George Bertram Cockburn, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fenchon*. Um zu prüfen, ob thatsächlich die gewöhnlich angenommene Analogie zwischen Fenchon und Campher besteht, untersuchten die Vff. die Einw. des Phosphorpentachlorids auf Fenchon. Campher liefert hierbei nach MARSH und GARDNER (J. Chem. Soc. London 71. 288; C. 97. I. 98. 984) zwei isomere Verbb. $C_{10}H_{16}Cl_2$, aus denen bei der Verseifung das nämliche Chlorcamphen entsteht. Wurden 50 g Fenchon von Kp. 190—191°, F. 6—7°, $[\alpha]_D = 61^\circ 58'$ mit 200 g Phosphorpentachlorid mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen u. dann auf Eis gegossen, so erhielt man 7 g eines Öls, welches hauptsächlich aus Chlorfenchonphosphonsäure bestand. Die S. $C_{10}H_{14}ClPO(OH)_2$ bildet weiße Tafeln, F. 196°, $[\alpha]_D = 7^\circ 56'$ in alkoh. Lsg. u. ist swl. in W., ll. in Ä., A., Chlf. u. Bzl. Die S. ist zweibasisch, ihr Bleisalz, $C_{10}H_{14}ClPO_2Pb$ ist unl. Das Kupfersalz ist dem Kupferphosphat ähnlich und in Minerals. l.; aus der Lsg. wird es durch Alkalien unverändert gefällt. Ähnlich verhalten sich das Barium- und das Silbersalz. Mehr als die Hälfte des Fenchons war nicht angegriffen worden. Nach Entfernung der Phosphons. wurde es durch Dest. bei 20 mm Druck wieder gewonnen. Es blieb ein höher sd. Öl, Kp.₇₆₀. 120—125° der Formel, $C_{10}H_{16}Cl$, welches wahrscheinlich hauptsächlich aus Chlorfenchon besteht und mit konz. Schwefels. Salzs. entwickelt. (J. Chem. Soc. London 71. 1156—59. Nov. 1897. St. Georg. Hosp.) BODLÄNDER.

Otto N. Witt u. Jens Dedichen, *Studien über das Anilinazo- α -naphtol*. Das Anilinazo- α -naphtol und ähnliche durch die Kombination von α -Naphtol mit Diazoverbb. erhältliche Farbstoffe glauben die Vff., wenn sie sich auch noch nicht für eine bestimmte neue Formulierung entscheiden, doch nicht — wie es gewöhnlich geschieht — als Analoga des Oxyazobenzols (I.) betrachten zu sollen. Während letzteres ein typisches Phenol ist, zeigt das Anilinazo- α -naphtol die Eigenschaften einer Amidos., d. h. es besitzt sowohl saure, als auch basische Eigenschaften; ferner ist es nach der gewöhnlichen Alkylierungsmethode für Phenole (Erhitzen mit Alkali + Alkylhaloiden) nur sehr schwer und unvollkommen zu ätherifizieren; seine höheren Homologen konnten sogar nach dieser Methode überhaupt nicht mehr, sondern nur durch Erhitzen des betreffenden Farbstoffes mit $ZnCl_2$ u. einer Lsg. von HCl in dem bezüglichen Alkohol in Äther umgewandelt werden (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2352; C. 94. II. 680). — *Darstellung des Anilinazo- α -naphtols*. 93 g Anilin werden in

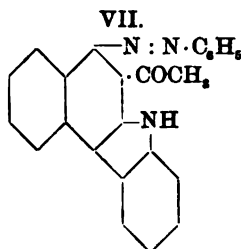
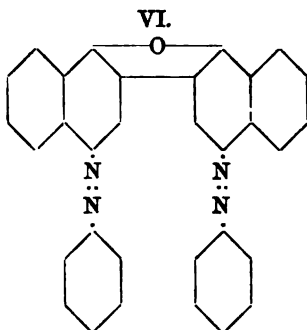


einem Gemisch aus 200 ccm rauchender HCl und 250 ccm W. gel., dann diazotiert man unter Eiskühlung mit der in möglichst wenig W. aufgenommenen Menge Nitrit.

Diese Diazolsg. läßt man in eine abgekühlte Auflösung von 155 g α -Naphtol in 2 l A. einlaufen und filtriert nach 24 Stdn. Neben dem so in theoretischer Ausbeute erhaltenen salzsauren Anilinazo- α -naphtol (graublaue, schimmernde Krystalle) konnten andere Prodd. nicht aufgefunden werden. — Der freie Farbstoff, erhalten durch Auflösen des Chlorhydrats + K-Acetat in Eg., bildet schöne, rotbraune Krystalle mit grünem Flächenglanz, die bei 206° schm. (über das beim Umlösen der Verb. mittels Eg. erhaltene rote Produkt vergl. u.). — K-Salz, $C_{18}H_{11}N_3O \cdot K$. GroÙe, braunrote, schwach metallglänzende Krystalle; unl. in W. mit leuchtend orangeroter Farbe; unl. in verd. KOH. — Durch Oxydationsmittel, am besten $FeCl_3$, aber auch durch Nitrosodimethylanilin, sowie beim wiederholten Lösen in Eg. wird das Anilinazo- α -naphtol (II.) in einen roten, $C_{18}H_{11}N_4O$, zusammengesetzten Farbstoff (F. 245—246° unter Zers.; swl.; l. in konz. Schwefels. mit violetter Farbe, in alkoh. KOH ist die



Lsg. orange, bei Anwesenheit von viel Alkali carminrot) umgewandelt, der die Konstitution III. besitzen muß, da er folgendes Verhalten zeigt: Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat liefert er eine *Diacetylverb.*, $C_{22}H_{20}N_4O_2(COCH_3)_2$, atlasglänzende Nadeln mit gelben und roten Flächen aus Toluol; F. 264—265°. — Er erwies sich als völlig verschieden von einem aus diazotiertem Benzidin u. α -Naphtol hergestellten Farbstoff, gab auch bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl kein Benzidin, sondern Anilin u. ein sehr leicht veränderliches *Diaminodioxy-beta-dinaphthyl* (IV.), welches ein krystallisiertes Chlorhydrat (anscheinend mit 3 Mol. H_2O) und $SnCl_4$ -Doppelsalz besitzt, und durch Oxydationsmittel — am besten Salpeters. der D. 1,4 — in ein *beta-Dinaphthylchinon* (V.) übergeführt wird. GelblichweiÙe, grünliche oder bräunliche



Krystalle aus Eg., Xylol oder Pyridin; zers. zwischen 270—280°; giebt bei der Dest. mit Zn-Staub das *beta-Dinaphthyl*, $C_{10}H_7 \cdot C_{10}H_7$, von W. SMITH (Jahresber. 1870. 568; Chem. News 24. 183; C. 71. 97). — Auch die *Anilinazo-alpha-naphtolsulfosäure*, das *Tropäolin 000* des Handels, in reinem Zustande schöne, metallgrün glänzende, in W. ll. Krystalle liefert ein der Verb. III. entsprechendes, orangerotes, in W. l. Dinaphthyl-derivat. — Erwärmt man die violette Lsg. des Farbstoffes III. in konz. Schwefels. auf dem Wasserbade, bis die Farbe der Fl. rein blau geworden ist, und eine mit W. verd. Probe mit alkoh. KOH sich nicht mehr carminrot färbt, so entsteht unter Ab-

spaltung von 1 Mol. H_2O ein neuer Farbstoff, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ (VI.), den man durch Erwärmen mit NaOH , Auflösen in Phenol u. Ausscheiden mit A. reinigt. Glänzende, orangefarbene Krystalle aus Xylol; F. unter Zers. $290-291^\circ$; swl.; unl. in verd. SS. u. Alkalien, l. in konz. Schwefels. mit prachtvoll blauer Farbe. Dieselbe Verb., die man als ein *Disamindisazodinaaphthylenoxyd* bezeichnen kann, haben anscheinend auch O. FISCHER und E. HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2731; C. 92. II. 784) unter den Händen gehabt, dieselbe aber irrtümlich für ein Carbasolderivat, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ (VII.), angesehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2655—67. 22/11. [November] 1897. Technische Hochschule. Charlottenburg.) STELZNER.

Ad. Claus u. W. Frobenius, *Zur Kenntnis des γ -Amidochinolin* (vgl. WALTHER FROBENIUS, Inaug.-Diss., Freiburg i. B. 1896). Im Anschluss an die vorläufige Mitteilung von CLAUS und HOWITZ (J. pr. Chem. [2] 50. 237; C. 94. II. 557) wurden das γ -Amidochinolin u. seine Derivate genauer untersucht. Es wird aus Cinchoninsäureamid durch Bromkalilsg. dargestellt und durch Abkühlen der Lsg. auf 0° fast quantitativ gewonnen, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. F. wasserhaltig bei 70° , wasserfrei bei 154° , das W. entweicht erst bei 100° , nicht durch Umkrystallisieren aus Ä., A., Chlf. oder Bzl. Es ist sl. in A., schwerer in Ä. und Bzl., besonders wenn es wasserfrei ist. *Salze*: γ -Amidochinolin ist stets nur eine einsäurige Base, die Amidogruppe bleibt außer Rk. $\text{N}^7\text{H}_7 \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{HCl}$; farblose Blättchen aus A., sl. in W.; verändert sich bei 300° noch nicht. — Platinsalz, $(\text{N}^7\text{H}_7 \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; orange Nadeln aus konz. Salzs.; in W. swl.; zers. sich bei 300° noch nicht. — $\text{N}^7\text{H}_7 \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{HONO}$, $+ \text{H}_2\text{O}$, farblose Blättchen (aus A.) oder Nadelchen (aus HNO_3 ; D. 1,3); schm. wasserfrei bei 214° . — $(\text{N}^7\text{H}_7 \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, lange, feine, orange Nadelchen aus W., färbt sich bei Licht und bei 207° dunkel. — γ -Amidochinolinjodmethylat, $\text{N}^7\text{H}_7 \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)\text{J}$, bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 50 bis 60° aus den Komponenten. Farblose Nadeln aus A., F. 224° ; ll. in W. — *Chlormethylat*, $\text{N}^7\text{H}_7 \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, wird aus dem Jodmethylat durch frisch gefälltes AgCl bei Wasserbadtemperatur gewonnen. Farblose Nadelchen aus A., F. 310° . Die Lsg. in W. und in A. fluoreszieren grün und rot. Gibt kein salzsaures Salz. — γ -Amidochinolinmethylbichromat, $[\text{N}^7\text{H}_7 \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; aus dem Chlormethylat mittels $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Kleine, orange Nadelchen aus W.; in k. W. unl.; zers. sich bei 225° . — γ -Amidochinolinjodäthylat, $\text{N}^7\text{H}_7 \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$, wird aus den Komponenten bei 100° gebildet. Kleine, farbl. Nadeln aus W. oder A.; erweicht bei 226° , F. 232° .

Die Verseifung des γ -Amidochinolinjodmethylats mit Silberoxyd führt in konz. Lsg. zu einer alkal. Fl., die an Ä. nichts abgibt, beim Verdunsten ein krystallinisches Carbonat (F. 130°) hinterlässt und mit HCl das Chlormethylat (F. 300°) regeneriert. Dagegen entsteht bei der Verseifung in verd. Lsg. oder mit KOH ein ätherlösliches alkal. Öl (wahrscheinlich Alkylidenbasis, vgl. CLAUS u. HOWITZ, J. pr. Chem. [2] 43. 517; C. 91. II. 65), das ebenfalls mit HCl das Chlormethylat (F. 310°) regeneriert. — γ -Acetamidochinolin, $\text{CH}_3\text{CON}^7\text{H} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N} + \text{H}_2\text{O}$, wird erst beim Kochen mit Eg. und Essigsäureanhydrid gewonnen (die Acetylverb. von CLAUS und HOWITZ war nur das Acetat), man gießt in W. u. scheidet die Verb. mit Soda ab. Farblose, glänzende Nadeln aus W.; F. 172° , nach dem Entwässern 176° ; sublimiert unzersetzt. — γ -Acetamidochinolinjodmethylat, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{N}^7\text{H} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)\text{J}$, bildet sich erst bei 120° . Gelbe Blättchen aus A. oder W.; schwärzt sich bei 250° ; F. 291° ; wl. in k. W.

Die Diazotierung des HCl . γ -Amidochinolin liefert nur γ -Chlorchinolin (F. 30°), aus dem HBr -Salz erhält man neben viel β -Brom- γ -amidochinolin (F. $202-203^\circ$) auch Spuren von β -Bromchinolin (F. $29-30^\circ$), das HJ -Salz liefert nur β -Jod- γ -amido-

chinolin, $(\text{NH}_4)^+ \text{J}^- \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} + \text{H}_2\text{O}$; man l. zur Darst. in überschüssiger Jodwasserstoffs. und fügt die berechnete Menge NaNO_2 in der Kälte hinzu; beim Versetzen mit KOH fällt das Prod. aus. Farblose Nadelchen aus W.; F. 197° . — γ -*Jodchinolin*, $\text{J}^- \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}$, wurde gewonnen durch Diazotierung der Base in konz. H_2SO_4 oder besser in HNO_3 (D. 1,3) und Hinzufügen von überschüssiger konz. KJ -Lsg. und Cu -Pulver; man macht dann stark alkal. und destilliert mit Wasserdampf. Kleine Nadelchen; F. 97° , nach dem Sublimieren 100° ; unl. in k. W., ll. in A. und Ä., wl. in k. Salzs., ll. in der Wärme. — *Platinsalz*, $(\text{J}^- \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$, kurze, orange Nadeln aus Salzs., schwärzt sich bei 160 – 170° , zers. sich bei 185° . — γ -*Jodchinolinjodmethylat*, $\text{J}^- \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{J}$, bildet sich schon in der Kälte. Rötlichgelbe Nadelchen aus W.; zers. sich bei 251° ; zwl. in k. W.

Nitrierung des γ -Amidochinolins. In Eg.-Lsg. wird die Base von HNO_3 (D. 1,3) nicht verändert; rauchende HNO_3 liefert in der Wärme ein hochschmelzendes, in Nadeln krystallisierendes Prod., das mit dem aus *Kymuren* erhaltenen identisch scheint; dieselbe Verb. entsteht aus der Acetylverb. Dagegen erhält man mit Salpeterschwefels. in der Kälte ein *Dinitro- γ -amidochinolin*, $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}$; wird gereinigt durch Lösen in HNO_3 (D. 1,3) und Füllen mit W. Goldgelbe Nadelchen aus verd. A.; F. 203° ; swl. in h. W., leichter in A. Die Verb. wird von verd. SS. nur in der Hitze gel. und krystallisiert beim Erkalten unverändert aus; sie liefert kein Jodmethylat und läßt sich nicht diazotieren. Verd. Alkalien lösen sie leicht mit roter Farbe (Natriumsalz: goldgelbe, flache Nadeln); durch SS. wird die unveränderte Verb. abgeschieden. — *Platindoppelsalz*, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N}^+ \text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$, bildet sich in stark salzsaurer Lsg. beim Verdunsten im Exsikkator; orange Plättchen; zers. sich bei 218° ; wird durch W. leicht dissociert. — Neben dem Dinitroamidochinolin entsteht beim Nitrieren in Salpeterschwefels. in geringer Menge eine *Verbindung* $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_7$ (oder $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_7\text{O}_7$), die aus der sauren Mutterlauge mit NH_3 gefällt wird. Krystallisiert aus verd. A., Zersetzungspunkt 285° ; ist in W. und A. leichter l. als die Dinitroverb. Löst sich in verd. SS. nur wenig, leicht in fixen Alkalien mit roter Farbe; giebt mit ihnen Salze: dunkelgelbe Nadelchen. — *Mononitro- γ -amidochinolin*, $\text{N}^+ \text{H}_2 \cdot \text{N}^+ \text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} + \text{H}_2\text{O}$, wird beim Eintragen des schwefelsauren Amidochinolins in rote, rauchende HNO_3 in der Kälte gewonnen; man gießt nach 1 Stde. auf Eis. Lange, gelbe, stark lichtbrechende Nadeln aus W.; Zersetzungspunkt 207° ; in h. W. und in A. viel leichter löslich als die Dinitroverb. Wird von verd. SS. schwer, von Alkalien leicht aufgenommen. — $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Na}$, fast farblose Kryställchen; ll. in W. — $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{HCl}$, farblose Nadeln, aus A. mit konz. HCl gewonnen; wird durch W. sofort dissociert. — *Platinsalz*, $(\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$, orange Krystalle; zers. sich bei 210° ; wird durch W. zerlegt. — Mononitro- γ -amidochinolin reagiert nicht mit CH_3J und läßt sich nicht diazotieren. (J. pr. Chem. [2] 56. 181 bis 204. 9/10. [Anf. August] 1897. Freiburg i. B. Univ.-Lab.) Rassow.

Ad. Claus und S. Schaller, *Zur Kenntnis des α -Amidochinolins*. (Vorläufige Mitteilung.) Aus α -Chlorchinolin entsteht, wenn es mit der gleichen Menge Ammoniumcarbonat und der dreifachen Menge konz. wss. Ammoniak auf 200 – 210° erhitzt wird, α -Amidochinolin, $\text{N}^+ \text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}$ (ca. 50% der Theorie), daneben Carbostryl. (Andere Bedingungen führen nicht zum Ziel; alkoh. NH_3 liefert Carbostrylläther, indem es wie Ammoniumalkoholat wirkt.) Unverändertes o-Chlorchinolin wird mit Wasserdampf abgetrieben, aus dem Rückstande scheidet sich Carbostryl und o-Amidochinolin aus, dieses ist in Bzl. ll. und wird dadurch abgetrennt. Große farblose Blättchen aus W.; F. 125° ; ll. in h. W., A., Ä. und Bzl.; fast unl. in kaltem W., in Chlf. u. PAe; sublimiert leicht. Wird von konz. Alkalien in Carbostryl verwandelt. — *Platinsalz*, $(\text{N}^+ \text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, orange Nadeln aus konz.

Salz. α -*Amidocholinijodmethylat*, $N^a H_2 \cdot C_6 H_5 N(CH_3)J$, bildet sich aus den Komponenten bei 100°. Farblose Nadeln aus A.; F. 245°; ll. in W. Daraus mit AgCl oder aus der freien Base mit HCl entsteht das *Chlormethylat*, $N^a H_2 \cdot C_6 H_5 N(CH_3)Cl$; feine glänzende Nadelchen; F. 265°; all. in W., zl. in A. Die Alkylate liefern schon mit feuchtem Silberoxyd allein (ohne Alkali) eine alkalische Lsg., die an Ä. ein stark alkalisches Öl: die *Methylenammoniumbase*, abgibt; diese addiert CO_2 und H_2O , bezw. HCl unter B. der gewöhnlichen Ammoniumsalze. — Verf. geben ferner an, daß derartige Alkylidenammoniumverbb. bei Papaverinderivaten analysenrein erhalten worden sind. (J. pr. Chem. [2] 56. 204—12. 9/10. [Mitte August] 1897. Freiburg i. B. Univ.-Lab.)

RASSOW.

Arthur George Perkin und H. W. Martin, *Derivate des Cotoins und Phloretins*. Bei der Acetylierung von Diazobenzolmaclurin (J. Chem. Soc. London 71. 186; C. 97. I. 466) war früher ein Acetylderivat erhalten worden. Da Maclurin selbst kein Acetylderivat giebt, schien hier ein Mittel gefunden zu sein, durch Acetylierung der Diazobenzolderivate die Zahl der Hydroxylgruppen in ähnlichen Verbb. zu ermitteln. Es wurden die Diazobenzolderivate von zwei dem Maclurin nahe stehenden Stoffen untersucht, des Cotoins und des Phloretins, deren Konstitution bekannt ist, um festzustellen, ob die Acetylierung der Diazoverbindungen zuverlässige Schlüsse auf die Anzahl der Hydroxylgruppen zu ziehen gestattet.

Cotoin enthält nach CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 409; C. 94. I. 550) zwei Hydroxylgruppen und besitzt die Konstitution $C_6 H_5(OCH_3)(OH)COC_6 H_5$. Mit Diazobenzolsulfat giebt es *Cotoinoxobenzol*, $C_{14} H_{11} O_4 \cdot C_6 H_5 N_3$, orangefelbe Nadeln, F. 183—184°, wl. in h. A., leichter l. in Essigs., l. in Alkalien mit Orangefarbe. In analoger Weise wurden erhalten *Cotoinox-p-toluol*, $C_{14} H_{11} O_4 \cdot C_6 H_5 N_3 \cdot CH_3$, orangegelbe Nadeln, F. 207—208°, und *Cotoinox-o-toluol*, F. 203—204°. Bei der Acetylierung der Diazobenzolverb. entsteht *Diacetyloxobenzolcotoin* $C_{14} H_9 O_4 (C_2 H_5 O)_2 C_6 H_5 N_3$, scharlachfarbene, prismatische Nadeln, F. 155—156°, zl. in A., wird durch k., verd. Alkalien nicht angegriffen, in der Wärme aber unter Abspaltung von zwei Acetylgruppen und Regenerierung der freien Azoverbb. verseift. Es bestätigt sich also, daß Cotoin zwei Hydroxylgruppen enthält.

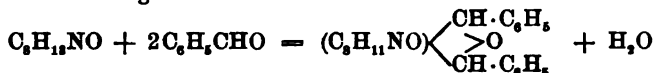
Phloretin hat nach CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1393; C. 95. II. 304) die Konstitution $C_6 H_5(OH)_2 COCH(CH_3) \cdot C_6 H_5 OH$. Es wurde aus der Verb. *Phloretindisazobenzol* dargestellt; $C_{18} H_{11} O_8 (C_6 H_5 N_3)_2$, rote Nadeln, F. 254 bis 256° unter Zers., ll. in h. Nitrobenzol, fast unl. in A., l. in verd. Alkalien mit orangeroter Farbe. Sehr ähnlich ist das *Phloretindisazo-p-toluol*, $C_{18} H_{11} O_8 (C_6 H_5 N_3 \cdot CH_3)_2$, F. 250—251°, und die o-Verb. von gleichem F. Bei der Acetylierung des Phloretindisazobenzols wurde nur eine Acetylgruppe aufgenommen. Das *Monoacetylphloretindisazobenzol*, $C_{18} H_{11} O_8 (C_2 H_5 O)(C_6 H_5 N_3)_2$, bildet orangerote Nadeln, F. 217 bis 219°, wl. in Essigs., unl. in k., verd. Alkalien, l. in der Wärme unter Regenerierung der Azoverb. Man muß annehmen, daß im Phloretindisazobenzol alle ursprünglich im Phloroglucinkern enthaltenen Hydroxylgruppen die Ketonform angenommen haben. Diese Beobachtungen sprechen gegen die allgemeine Anwendbarkeit der von den Vf. geprüften Methode zur Bestimmung der Hydroxylgruppen. (J. Chem. Soc. London. 71. 1149—54; Nov. 1897. Yorkshire Coll.)

BODLÄNDER.

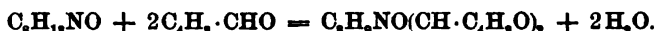
Richard Willstätter, *Über die Konstitution des Tropins*. (VIII. Abhandlung über „Ketone der Tropicgruppen“. Neuere Unters. haben den Beweis für die Richtigkeit der früheren Annahme, daß im Tropinon die Gruppe $-CH_2 \cdot CO \cdot CH_2-$ existiert (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 731; C. 97. I. 989), erbracht. (Der Druckfehler in diesem Referat ist bereits früher korrigiert, vergl. Korrektur 97. II. 1200.) Hieraus ergibt sich, daß Tropin und andere wichtige Pflanzenbasen zu den Abkömmlingen des Pyrrolidins gehören. Der Beweis für die Ggw. von zwei CH_2 -

Gruppen neben der CO-Gruppe im Tropinon wurde durch das Studium der folgenden Rkk. geführt:

1. Einwirkung von Aldehyden auf Tropinon. Bei Einw. von HCl verbindet sich Tropinon mit zwei Mol. Benzaldehyd zu einer Dibenzalverb.; dieselbe Verb. entsteht bei Anwendung von sehr verd. NaOH in der Kälte. Bei Einw. von Na-Äthylat entsteht das Dibenzaltropinon als Nebenprod. Als Hauptprod. bildet sich nach der Gleichung:

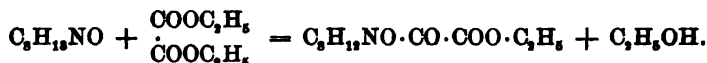


ein Kondensationsprod., welches wahrscheinlich als Diphenyltetrahydro- γ -pyranderivat zu betrachten ist. — Bei der Kondensation mit Furfurol entsteht auch keine Monobenzalverb., sondern nach der Gleichung:

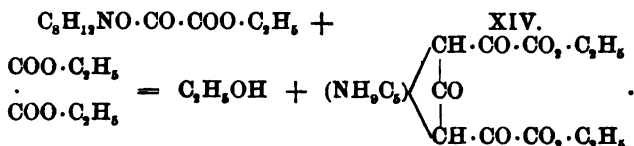


das *Difuraltropinon* (s. unten). — Andere Verbb. der Tropingruppe, welche keine CO-Gruppe enthalten, geben mit Aldehyden keine Kondensationsprodd. Also kann man aus der Rk. des Tropinons folgern, daß dasselbe zwei CH_2 -Gruppen neben der CO-Gruppe enthält.

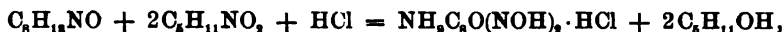
2. Einwirkung von Oxalester auf Tropinon. Bei der Einw. von Oxalester und Na-Äthylat in alkoh. Lsg. giebt Tropinon den krystall. *Tropinonoxalester* nach der Gleichung:



Dieser Ester enthält noch eine CH_2 -Gruppe neben der CO-Gruppe, da er bei Einw. von Amylnitrit u. HCl eine gelbgefärbte Isonitrosoverb. bildet. Auch liefert Tropinonmonooxalester bei weiterer Kondensation mit Oxalester den *Tropinondioxalester*:

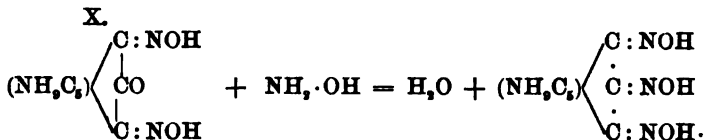


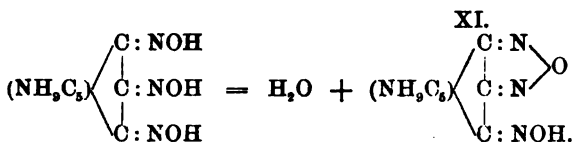
3. Einwirkung von Amylnitrit auf Tropinon. Bei der Einw. von Amylnitrit und Eisessigchlorwasserstoff bei niedriger Temperatur entsteht *Diisonitrosotropinon*:



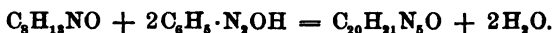
welches aus dem zuerst gebildeten Chlorhydrat mit Na-Acetat ausgeschieden wird. Die eingehende Unters. ergab die Ggw. von zwei Isonitrosogruppen und also die Ggw. der Gruppe: $\begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{N} \text{---} \\ \text{NOH} \quad \text{NOH} \end{array}$. Diisonitrosotropinon giebt beim Behandeln

mit Hydroxylamin ein Furan, das Anhydrid des indermediär anzunehmenden Trioxims eines 1,2,3-Triketons (*Diisonitrosotropinoximananhydrid*), nach den Gleichungen:



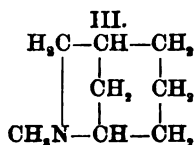
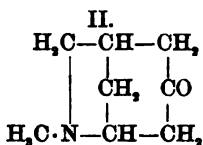
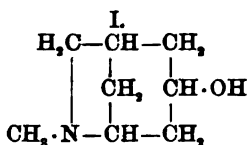


4. Einwirkung von Diazobenzol auf Tropinon. In essigsaurer Lsg. reagiert Tropinon stets mit 2 Mol. Diazobzl.:



Das Reaktionsprod. kann als 1,3-Diphenylhydrazon des Tropantrions aufgefaßt werden.

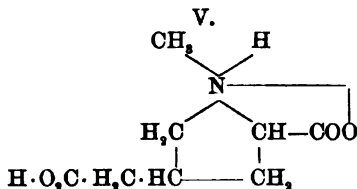
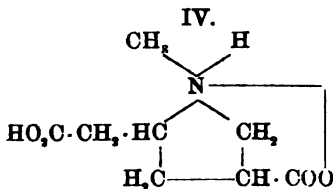
Vf. legt eingehend dar, wie durch die so festgestellte Ggw. der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ im Tropinon die von MERLING vorgeschlagene Konstitutionsformel des Tropins unhaltbar wird und begründet unter Berücksichtigung der über die Tropinderivate festgestellten Thatsachen, daß für *Tropin* und ψ -*Tropin* nur die Formel I. übrig bleibt und daß demgemäß dem *Tropinon* die Formel II., dem *Hydrotropiden* die Formel III. zukommt.



Für diese Stammsubstanz schlägt Vf. den Namen *Tropan* vor (analog dem „Terpan“ und „Camphan“ der Terpengruppen). In der folgenden Tabelle sind die gegenwärtigen Benennungen mit den vom Vf. und mit den von CIAMICIAN und SILBER vorgeschlagenen Namen zusammengestellt:

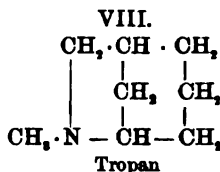
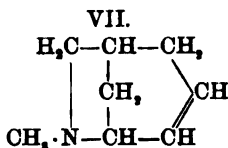
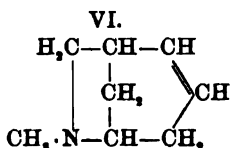
Übliche Bezeichnung	Vorschlag von CIAMICIAN und SILBER	Tropannomenklatur
Hydrotropidin	N-Methyltropanin	Tropan
Tropidin	N-Methyltropenin	Tropen
Tropin	N-Methyltropolin	Tropanol
Tropinon	N-Methyltroponin	Tropanon
Tropigenin	Tropolin	Nor-Tropanol
Norhydrotropidin	Tropanin	Nor-Tropan

Das Tropan, die Grundsatzsubstanz der Gruppe, ist nach der neuen Formulierung eine Kombination des N-Methylpyrrolidins mit dem Hexahydrobenzol zu einem Ring mit drei gemeinsamen C-Atomen. Das Tropin ist dann ein m-substituiertes Hexahydrophenol. Die *Tropinsäure* ist die *Carbonessigsäure* des N-Methylpyrrolidins. Dieselbe hat eine der beiden Formeln IV. und V.



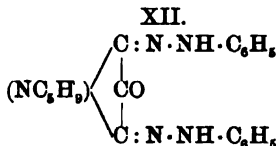
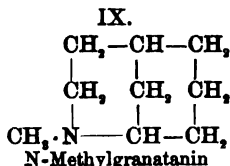
Vf. gibt der Formel IV. den Vorzug, weil dieselbe am ungezwungensten den Abbau zur Adipins. erklärt. — Für Tropidin leiten sich zwei Formeln ab (VI. und

VII.), bei welchen die doppelte Bindung im Hydrobenzolring liegt. — Die Spaltungsprodd. des Cocains, des Ecgonins und Anhydroecgonins müssen dasselbe Ringsystem (VIII.) enthalten. Die Formeln von EINHORN u. TAHARA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 324; C. 93. I. 610) sind daher abzuändern.



Vf. legt nun dar, wie mit den neuen Konstitutionsformeln eine Reihe von Arbeiten über Tropin in Einklang zu bringen sind. — Die Analogie zwischen den Tropinbasen und den Granataninbasen lassen die Formeln VIII. u. IX. erkennen.

Vf. weist noch auf die Klarheit hin, welche durch die neue Formulierung über Beziehungen zwischen den Alkaloiden der Atropin- u. Cocaingruppe verbreitet wird. — Die Chemie der Alkaloide gelangt also ebenso wie die Terpenchemie zu der Anschauung, „dass unter den komplizierten Prodd. der phylogenen Synthese nicht die hexacyclischen Verbb. überwiegen, sondern verschiedenartige Kombinationen von Ringsystemen, unter welchen den fünfgliedrigen Ringen eine wichtige Rolle zufällt“.



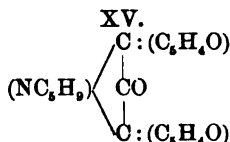
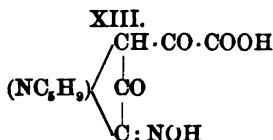
Experimenteller Teil. I. Einwirkung von Amylnitrit auf Tropinon. *Diisonitrosotropinonchlorhydrat*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5 \cdot \text{HCl}$. Ein Gemenge von 2 Mol. Amylnitrit u. 1 Mol. Tropinon wird mit einer k. gesättigten Lsg. von HCl in Eg. versetzt. Das Chlorhydrat krystallisiert in rhomboederähnlichen Tafeln, zers. bei 260° , ll. in sd. W., wl. in k. W., swl. in k. A., giebt mit Alkalien braune, in der Verdünnung gelbe Legg. Eine Mononitrosoverb. konnte nicht gewonnen werden. — *Diisonitrosotropinonbromhydrat*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5 \cdot \text{HBr}$, entsteht in gleicher Weise aus Tropinon, Amylnitrit und Eg.-Bromwasserstoff, glänzende Prismen oder Säulen (aus W.), zers. bei 253° , ll. in h. W., wl. in k. W., unl. in sd. A. — *Diisonitrosotropinon* (X.) wird durch Zersetzen des Chlorhydrats mit Na-Acetat erhalten, hellgelbe Prismen (aus W.), verpufft bei ca. 197° , l. in ca. 35 Tln. sd. W., ll. in sd. A., wl. in k. A., all. in sd. Methylalkohol, zll. in h. Aceton, swl. in Ä., unl. in Chlf. u. Bzl., besitzt basische und saure Eigenschaften, giebt beim Erwärmen mit Phenol u. H_2SO_4 eine grünliche Legg., mit Eisenchlorid eine braune Färbung, wird leicht reduziert, mit Hypochloriden leicht oxydiert. Wird eine Probe mit HNO_3 digeriert, dann erwärmt, so entweicht nach Zusatz von Alkali eine eigentümlich riechende Base, welche den salzsäuregetränkten Fichtenspan rötet. — *Silbersalze des Diisonitrosotropinons*. Das primäre Salz, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_5\text{Ag}$, entsteht bei der Behandlung der h. wss. Leg. des Diisonitrosotropinons mit Ag-Acetatlgg., fast unl. in w. W. — Das sekundäre Salz, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5 \cdot \text{Ag}$, wird durch Neutralisieren mit 2 Mol. NaOH u. Behandeln mit 2 Mol. AgNO_3 gewonnen. — *Dibenzoyldiisonitrosotropinon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$, gelbe Flocken (aus Eg. + H_2O), F. 172° , leicht zers. Verb. — *Anhydrid des Diisonitrosotropinonoxims (des Triisonitrosotropans)*, vgl. oben, Formel XI., feine, seidenglänzende Nadeln, verpuffen bei ca. $185-186^\circ$, swl. in k. A. und sd. W., zwl. in Chlf. und Ä., ll. in Mineralsä.

u. Alkalien. — Chlorhydrat dieses Furazans, $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HCl$, kryst. in Tafeln (aus W.), zers. bei ca. 220° , fast unl. in h. A., zll. in sd. W., wl. in k. W. — *Benzoylderivat des Furazans*, $C_{15}H_{14}N_4O_5$, glänzende Nadeln, F. $150-152^\circ$, unl. in W., zll. in h. A., swl. in k. A.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diisonitrosotropinon entstehen die Verbindung $C_{28}H_{28}N_{10}O_8$, rote, sechseckige Tafeln, F. $177-178^\circ$, sehr leicht lösl. in h. A., unl. in W., l. in Mineralss. und NaOH, und die Verbindung $C_{28}H_{28}N_{10}O_8$ (bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Diisonitrosotropinonchlorhydrat), orangerote Blättchen, F. $224-225^\circ$, fast unl. in W., ll. in w. Chlf. und A., sl. in h. Eg., giebt mit $FeCl_3$ und H_2SO_4 und Verdünnen mit W. eine kirschrote Lsg. — *Tribromacetyloxotropinon*, $C_8H_5NO \cdot Br_3O \cdot COCH_3$, bildet beim Digerieren von Tetrabromotropinon (gel. in Eg.) mit Ag-Acetat kurze Prismen oder quadratische Tafeln (aus A.), F. 148° , unl. in H_2O , ll. in h. A., l. in k. A., ll. in Eg. und Bzl. — Auch bei Anwendung eines Überschusses von Ag-Acetat und beim Erhitzen entsteht dieselbe Verbindung.

II. Einwirkung von Diazobenzol auf Tropinon. *Tropantriondiphenylhydrazonacetat*, $C_{30}H_{21}N_5O \cdot C_6H_5O_2$ (siehe oben), purpurrote Nadelchen, F. 195° (zers.), swl. in W. und k. A., l. in h. A., fast unl. in Chlf. — *Diphenylhydrazon des Tropantrions* (XII.), aus dem Acetat durch Versetzen mit NaOH gewonnen, dunkelrote Rosetten von Nadeln, F. 130° (zers.). Eine Chlf.-Verb. dieses Körpers von der Zus. $C_{30}H_{21}N_5O \cdot CHCl_3$ wurde beim Kochen des Acetats mit einem Gemisch von $CHCl_3$ u. A. erhalten, hellrote, dünne Nadeln. — Das Diphenylhydrazon des Tropantrions färbt Wolle mit orangeroter Farbe, ist sl. in h. A., Chlf. und Essigäther, zll. in Ä., unl. in W., giebt mit konz. Mineralss. Färbungen wie das s-Diphenylhydrazon des Mesoxaldehyds (vergl. v. PECHMANN und JENISCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3255; C. 92. I. 14).

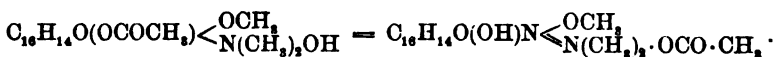
III. Kondensation von Tropinon mit Oxalester. *Tropinonmonooxalsäureäthylester*, $(NH_{11}C_6) < \begin{smallmatrix} CH \cdot CO \cdot COOC_2H_5 \\ CO \end{smallmatrix}$. Bei der Kondensation muß jede Feuchtigkeit ferngehalten werden. Näheres über die Kondensation vgl. Original. Der Tropinonmonooxalester krystallisiert aus absol. sd. A. in sechseckigen, stark lichtbrechenden Tafeln, F. $169,5^\circ$, ist sl. in W., ll. in Methylalkohol, wl. in h. A., swl. in Aceton u. Bzl., zll. in Chlf. u. sd. Xylol, fast unl. in Ä., giebt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ dunkelkirschrote Färbung, mit Benzaldehyd und HCl ein Kondensationsprod., mit HCl und Amylnitrit eine Isonitrosoverb. — Pt-Doppelsalz, $(C_{12}H_{17}NO_4 \cdot HCl) \cdot PtCl_4 + 3H_2O$, F. $194-195^\circ$, swl. in W., unl. in A. Beim Kochen mit W. entsteht das platinchlorwasserstoffsäure Tropinon in orangeroten, pyramidalen Krystallen. — *Tropinonoxalsäurechlorhydrat*, $C_{10}H_{15}NO_4 \cdot HCl$, entsteht beim Kochen von Tropinonoxalester mit



HCl, glänzende Prismen, F. 194° , sl. in W., unl. in A. — *Isonitrosotropinonoxalsäure* (XIII.) entsteht bei Einw. von HCl und Amylnitrit auf den Ester, hellgelbe Prismen und Nadeln, ist sehr leicht veränderlich, ll. in W., sl. in sd. A., l. in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Die wss. Lsg. dieser Verb. scheidet beim Stehen allmählich, beim Erhitzen rasch eine veränderte Isonitrosoverb., $C_{10}H_{15}N_3O_5$, in gelben Flocken aus, welche swl. in W., unl. in A. ist. — *Tropinondioxalester*, $C_{18}H_{21}NO$ (XIV.), gelbe Prismen (aus A.) oder rhomboederähnliche Tafeln (aus Methylalkohol), F. 176° (zers.), fast unl. in W., wl. in sd. A. u. Methylalkohol, wl. in Ä. u. Chlf., ll. in SS., giebt in wss. Suspension oder alkoh. Lsg. smaragdgrüne Färbung.

IV. Kondensation von Tropinon mit Aldehyden. *Difuraltropinon* (XV.), gelbe Prismen (aus absol. A.), F. 138°, swl. in h. W., unl. in k. W., all. in Chlf. u. Eg., swl. in Ä., l. in konz. H₂SO₄ mit kirschroter Farbe, aus der Lsg. wird bei Zusatz von H₂O Difuraltropinonsulfat in feinen Nadeln ausgefällt. — Chlorhydrat, C₁₈H₁₇NO₃·HCl, mikroskopische Prismen, F. 237—238°, all. in k. W., wl. in absol. A. — *Difuraltropinonjodmethylyat*, C₁₈H₁₇NO₃·CH₃J, gelbe Tafeln (aus W.), F. 231° (zers.), zll. in h. W. und A., wl. in k. W. und A. — Vf. beschreibt noch eingehend die Darst. von Dibenzaltropinon aus Tropinon und Benzaldehyd mit verd. NaOH, um dem Einwand zu begegnen, daß bei Einw. von HCl eine tiefgreifende Rk. entstehe. — Das bei der Kondensation mit Na-Äthylat entstehende Hydropyrronderivat (vgl. Einleitung), C₂₂H₂₂NO₂·¹/₂H₂O, schm. bei ca. 115° unter Zers., l. in konz. HCl mit blutroter, beim Verdünnen nicht verschwindender Färbung. Die wasserfreie Verb. ist ll. in organischen Lösungsmitteln. — Jodmethylyat, C₂₂H₂₂NO₂·CH₃J, F. 186—187°, fast unl. in k. W., beim Kochen mit W. tritt Zersetzung ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2679—2719. 22/11. [1/11.] 1897. München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) HESSE.

B. Vongerichten, *Über Ammoniumbasen aus der Gruppe des Morphins. Chlorocodid* (WRIGHT und MATTHIESSEN, LIEBIG'S Ann. Suppl. 7. 364; VONGERICHTEN, LIEBIG'S Ann. 210. 105; GÖHLICH, Arch. der Pharm. 231. 235; C. 93. II. 83) wird durch Wasser unter erhöhtem Druck und durch verdünnte H₂SO₄ bei gewöhnlichem Druck in Codein zurückverwandelt, durch alkoholisches Kali wird beim Erhitzen unter Druck HCl abgespalten unter B. von Apocodein, dagegen bleibt es beim Kochen mit Natriummethylyat in Methylalkohol am Kühler unverändert. Das *Chlorocodidmethylhydroxyd*, C₁₈H₂₀ClO₂N·CH₃·OH, verliert schon beim Kochen mit W. sehr bald seine stark alkal. Rk. und geht in ein Salz über, das ein Apocodeinderivat zu sein scheint: C₁₈H₂₀ClO₂N·CH₃·OH = H₂O + C₁₈H₁₉O₂N·CH₃·Cl (Apocodeinmethylchlorid?). Das *Codeinmethylhydroxyd* dagegen spaltet sich in wss. Lsg. unter B. von Methylmorphimethin, C₁₈H₂₁O₂N·CH₃·OH = H₂O + C₁₈H₂₀O₂N·CH₃. Andere Säureester von Ammoniumbasen aus der Reihe des Morphins, Codeins, Methylmorphetins spalten wie Chlorocodidmethylhydroxyd den acylierenden Rest ab unter B. von Salzen einer Ammoniumbase, in denen aber das alkoh. Hydroxyl erhalten bleibt (im Gegensatz zu der gleichen Rk. beim Chlorocodidmethylhydroxyd). Acetylcodeinmethylhydroxyd liefert Codeinmethylacetat,



Eine solche Abspaltung der acylierenden Gruppe durch bloßes Erwärmen der wss. Lsg. tritt aber nicht ein bei den acylierten Basen, die nach Art des Morphin-

methylhydroxydes $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Phenolbetaine sind (s. Ber. Dtsch. chem. Ges.

30. 354; C. 97. I. 654); diese Körper sind beim Erwärmen beständig. — Während Codein sich leicht bromieren läßt, wird Morphin eher oxydiert als bromiert; man gewinnt aber ein *Brommorphin* aus Diacetylmorphin, Behandlung mit Brom und Spaltung. Das Brommorphin enthält das Brom an derselben Stelle wie das Bromcodein; durch die Bromierung gehen einige Eigenschaften des Morphins verloren, andere werden modifiziert.

Bromdiacetylmorphin, C₁₇H₁₆BrON(OCOCH₃)₂; B. aus Diacetylmorphin durch Brom in wss. Suspension. Farblose, derbe Prismen aus Methylalkohol; F. 208°. Wird durch Na₂CO₃ und NH₃ aus seinen Salzen gefällt, von letzterem im Überschufs leicht gelöst. Durch Kochen mit NaOCH₃ in Methylalkohol, Eindampfen, Lösen in W. und Fällen mit CO₂ enthält man *Brommorphin*, C₁₇H₁₆BrNO₂ + ¹/₂H₂O,

kleine Prismen aus A. Es wird aus wss. Legg. der Salze durch Na_2CO_3 gefällt. NaOH löst es erst, wenn ein ziemlicher Überschufs vorhanden ist, NaOC_2H_5 in Methylalkohol aber leicht. Die Überführung dieser Leg. in Bromcodein durch CH_3J erfolgt in komplexer Rk.; verd. HNO_3 greift es nicht an, durch Zusatz von konz. HNO_3 wird das Brom zum Teil substituiert. Oxydationsmittel (Ferrocyanalkium, HNO_3) wandeln es im Gegensatz zum Morphin nicht in Pseudomorphin um. Hydrochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2 \cdot \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, dichte, weisse Nadeln; in W. weniger l. als das Morphinsalz. Brommorphin addiert CH_3J erst beim Kochen der methylalkoh. Leg. zu: *Brommorphinmethyljodid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}$, farblose Prismen aus W.; zers. sich bei 250° ; liefert mit Alkali keine tertiäre Base, aber durch Behandlung mit Ag_2SO_4 und dann mit Ba(OH)_2 , *Brommorphinmethylhydroxyd*, feine Nadeln, reagiert alkal., ist als hydrolysiertes Phenylbetaïn aufzufassen; setzt sich in der Kälte mit CH_3J um zu *Bromcodeinmethyljodid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}(\text{OCH}_3)\text{BrNO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}$; ist identisch mit dem aus Bromcodein hergestellten Jodid. Sternförmig gruppierte, derbe Prismen; F. $242-244^\circ$. Durch Kochen des Jodids mit Alkalien oder des Methylhydroxyds mit W. allein entsteht *Brommethylmorphimethin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrNO}_2$. Existiert in zwei (optisch isomeren?) Modifikationen, Blättchen vom F. 132° und Nadeln vom F. $182-184^\circ$; die letztere erhält man durch Erhitzen der ersteren auf $170-175^\circ$. Wird durch Alkalien, Na_2CO_3 und NH_3 aus seinen Salzen gefällt; NH_3 wirkt im Überschufs lösend. Konz. H_2SO_4 löst mit schwarzbrauner Farbe, die in fahles Blaugrün übergeht. Platinsalz, $(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrNO}_2)_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; krystallinische M., wl. in W. Durch Acetanhydrid wird Brommethylmorphimethin bei 2-3tägigem Kochen in ein stickstoffreies Derivat $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$ (*acetyliertes Brommethyläoxyphenanthren*? vgl. VONGERICHTEN und FISCHER Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 792) übergeführt. Sternförmig geordnete Nadeln aus Methylalkohol; F. 166° ; zwl. in Methylalkohol; konz. H_2SO_4 löst mit gelber, dann grüngelber Farbe.

Chlorocodidmethyljodid, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClNO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$, bildet sich aus den Komponenten in der Kälte leicht; weisse, krystallinische M. Liefert durch frisch gefälltes Silberoxydul das *Chlorocodidmethylhydroxyd*, dessen stark alk. Leg. beim Kochen nicht in eine tertiäre Base übergeht, sondern unter B. eines Chlorides neutral wird (s. oben). Aus dem Chlorid entsteht mit Ag_2O eine ölige *Ammoniumbase* (auch aus Chlorocodidjodmethylat durch überschüssige Natronlauge gewonnen); sie ist nicht identisch mit Morphemethin, löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe und war nicht analysenrein zu gewinnen.

Bromdiacetylmorphinmethyljodid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{J} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, B. aus den Komponenten bei längerem Stehen. Lange, in Sternen geordnete Nadeln; F. 200° unter Zers., erweicht bei 185° ; ll. in h. W. Scheidet beim Kochen mit der äquivalenten Menge NaOH oder Ba(OH)_2 eine tertiäre Base ab. Durch Ag_2SO_4 und Ba(OH)_2 entsteht die sehr unbeständige Leg. des *Bromdiacetylmorphinmethylhydroxydes*, sie reagiert nach kurzem Kochen neutral und enthält dann das *Acetat* des *Brommonoacetylmorphinmethylhydroxydes*. Das *Jodid* derselben, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Br(OH)}(\text{OCOCH}_3)\text{NO} \cdot \text{CH}_3\text{J} + 2\text{H}_2\text{O}$, wird aus der Leg. des Acetats durch KJ gefällt. Derbe, keilförmige Platten aus W.; F. $215-220^\circ$ unter Zers.; verknistert beim Trocknen und verwittert an der Luft. Das *Brommonoacetylmorphinhydroxyd* behält auch bei starkem Konzentrieren seine alkal. Rk., es liefert mit Jodmethyl und Methylalkohol *Bromacetylcodeinmethyljodid*. Dieses krystallisiert nicht, sondern ist ein Öl, das allmählich harzig erstarrt. Beim Kochen mit Natronlauge bildet es Brommethylmorphimethin (identisch mit einem aus Bromcodeinmethyljodid ebenso gewonnenen Prod.). *Bromacetylcodeinmethylhydroxyd* wird durch Ag_2SO_4 und Ba(OH)_2 aus dem Jodid dargestellt. Die stark alkal. Leg. bleibt beim Kochen klar; es entsteht ein Acetat, das beim Erwärmen mit Ba(OH)_2 ebenfalls Brommethylmorphimethin ergibt. Diese Verb. entsteht mit denselben Eigenschaften aus *Bromcodeinmethylat*,

$C_{18}H_{20}BrNO_2 \cdot CH_2Cl + 2\frac{1}{2} H_2O$ (seideglänzende Nadeln aus W.), daraus durch Acetanhydrid ein harziges *Bromacetylcodeinmethylechlorid* dessen Ammoniumbase in derselben Weise wie die aus Bromdiacetylmorphin gewonnene Brommethylmorphimethin lieferte.

Acetylcodeinmethyliodid, $C_{18}H_{20}(OCOCH_3)NO_2 \cdot CH_2J$, B. aus den Komponenten in der Kälte. Lange, farblose, sternförmig geordnete Nadeln aus W. F. 250—255°. Die freie Base reagiert stark alkal., die Lsg. bleibt beim Kochen klar und wird neutral; sie enthält dann das Acetat des Codeinmethylhydroxyda, das durch $Ba(OH)_2$ in der Hitze in Methylmorphimethin, F. 118—119°, übergeht. Auch durch kochende Alkalien entsteht aus Acetylcodeinmethyliodid wie bei den bromierten Prodd. keine acetylierte tertiäre Base, sondern Methylmorphimethin. (LIEBIG's Ann. **297**. 204 bis 20. 12/8. [28/6.] 1897.) RASSOW.

Theodor Panzer, *Beitrag zur Kenntnis der Spaltung des Caseins durch Salzsäure*. COHN (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 153; C. **96**. II. 385) giebt an, daß beim fünfstünd. Kochen von Casein mit rauchender Salzs. nur sehr wenig Glutamins. entstehe, während doch bei der Zers. des Caseins nach HIASIWETZ und HABERMANN, durch mehrtägiges Kochen mit 20%ig. Salzs., Glutamins. eins der wesentlichsten Zersetzungsprod. des Caseins ist. Vf. findet, daß auch beim fünfstündigen Kochen des Caseins mit rauchender Salzs. beträchtliche Mengen Glutamins. entstehen. (Ztschr. physiol. Chem. **24**. 138—41. 13/11. [7/8.] 1897. Wien. Lab. f. med. Ch.) SIEGFR.

Franz Hofmeister, *Untersuchungen über die Proteinstoffe. I. Über jodiertes Eiweiß. Darstellung von Jodalbumin aus krystallisiertem Albumin*. BLUM (Münch. med. Wchschr. **43**. 1099; C. **97**. I. 181) und LÉPINOIS (Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **5**. 561) haben jodierte Eiweißverb. dargestellt, in denen das Jod festgebunden ist. Für die Kenntnis des Eiweißmoleküles können jedoch nur jodierte krystallisierte Eiweißkörper von Nutzen sein. Das noch dem früher mitgeteilten Verf. (Ztschr. physiol. Ch. **14**. 165 u. **16**. 187) krystallisierte Albumin muß, um rein zu sein, oftmals umkrystallisiert werden. Die ausgeschiedenen Krystalle werden auf Seidenfiltern filtriert, mit halbgesättigter Ammonsulfatlsg. gewaschen und in verd. Ammonsulfatlsg. gel. Die filtrierte Lsg. wird mit gesättigter Ammonsulfatlsg. bis nahe zur Dichte einer halbgesättigten Lsg. versetzt und mit Eiweißkryställchen eingepft. In 48 Stunden ist die Krystallisation beendet. Die Krystallisation des Albumins gelingt nur bei ganz frischem Eiweiß. Zur Darst. des Jodalbumins werden 20 g krystallisiertes Eiweiß in 400 ccm W. gelöst und mit 10 g Jodkalium, 5 g jodsaurem Kalium und 4 ccm konz. Schwefels. versetzt u. die Mischung 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der entstandene braune Nd. wird durch viermaliges Lösen in Ammoniak und Füllen mit Essigs. gereinigt.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Jodalbumins. Das *Jodalbumin* ist getrocknet ein hellbraunes, grobes, bröckliges, nicht hygroskopisches Pulver. Es ist unl. in W., l. in Alkalien. Aus der alkal. Lsg. wird es durch SS. als gelatinöser, im Überschuß der SS. l. Nd. gefällt. Es giebt die Xanthoprotein-, die Biuret-, die Zuckerrk. nach MOLISCH (mit α -Naphтол), wird durch die Alkaloidreagenzien und auch durch Ferrocyankalium gefällt. Negativ fallen die MILLON'sche, die ADAMKIEWICZ'sche Rk. und die Schwefelprobe mit alkal. Bleilsg. aus. Die Analysen ergaben im Mittel: C = 47,83%, H = 6,59%, J = 8,93%, N = 14,25%, S = 1,26%, O = 20,96%, Asche (hauptsächlich Calciumphosphat) = 0,18%.

Beziehungen des Jodalbumins zum Albumin. Da bei Anwendung verschiedener Jodmengen Prodd. von konstantem Jodgehalte erhalten werden, ist das Jodalbumin als eine einheitliche Substanz anzusehen. Der Jodgehalt von nahezu 9% entspricht annähernd 2J auf 1S. Da die MILLON'sche Rk. versagt, ist anzunehmen, daß 1 Atom Jod für die Hydroxylgruppe am aromatischen Kern eingetreten

ist. Ein Vergleich der Zus. des Jodalbumins mit der des krystallisierten Eialbumins zeigt, daß ersteres relativ kohlenstoffärmer geworden ist. Es hat also gleichzeitig die Abspaltung eines kohlenstoffreichen, aber stickstofffreien Komplexes aus dem Eiweißmolekül stattgefunden. Trotzdem enthält das Jodalbumin noch die Kohlehydratgruppe, da nach Zers. mit Mineralss. sich ein krystallisierendes Osazon gewinnen ließe. Möglicherweise finden sich im Eiweißmoleküle mehrere Kohlehydratgruppen, von denen eine bei der Überführung in Jodalbumin abgespalten ist. Der bleischwärende Schwefel ist nicht abgespalten, sondern oxydiert. Für das krystallinische Eiweiß läßt sich die Formel: $C_{789}H_{286}N_{56}S_2O_{18}$, für das Jodalbumin die Formel $C_{777}H_{270}J_4N_{56}S_2O_{18}$ aufstellen.

Schicksal des Jodalbumins im Tierkörper. Durch Einw. von Pepsinsalzs. wird erst nach mehreren Stunden etwas Jod abgespalten. Die Einführung von 3 g Jodalbumin in den Magen von Kaninchen hatte nach einigen Stunden die Ausscheidung von Jodalkali im Harn zur Folge, welche ein oder zwei Tage anhielt, ohne daß Intoxikationserscheinungen beobachtet wurden. Nach intravenöser Injektion schwach alkal. Jodalbuminlsgg. trat nur Jodalkali im Harn auf, wenn die Mengen des injizierten Jodalbumins nicht sehr große waren. Bei Anwendung von 1 g Jodalbumin auf 1,5 kg Kaninchen konnte Jodalbumin im Harn nachgewiesen werden. Durch Zers. mit Mineralss. wird aus dem Jodalbumin eine jodreiche, in SS. unl., in Alkalien l. Substanz erhalten. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 159—72. 13/11. [15/9.] 1897. Straßburg. Phys.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

Gerber, *Neue Untersuchungen über die ätherischen Öle und über natürliche und künstliche Riechstoffe*. (Fortsetzung und Schluß von 97. II. 1186.) *Nelkenöl*. Nach den Untersuchungen von SCHIMMEL & Co. enthält das Destillationsw. *Methylalkohol* und *Furfural*, das Öl selbst *Furfural* u. norm. *Amylmethylketon*, $CH_3(CH_2)_4CO \cdot CH_3$. — *Lavendelöl*. D^{15}_4 0,883—0,895, $[\alpha]_D$ zwischen -4° und -8° , l. in 3 Vol. 70%ig. Spiritus. Der Gehalt an Linalylacetat ist unter bestimmten Reserven für die Qualität maßgebend. Von den Ölen, welche aus derselben Gegend stammen, besitzen diejenigen, welche aus Pflanzen einer höheren Lage destilliert sind, den feinsten Geruch und den größten Estergehalt. Zur betrügerischen Erhöhung des Estergehaltes wendet man nach den Unterss. von SCHIMMEL & Co. neuerdings Bernsteinsäureester an. 8% dieses Esters verbrauchen ebensoviel KOH wie 18% Linalylacetat. Durch die Ggw. dieses Fälschungsmittels wird das D. erhöht. Die Bernsteins., welche kein normaler Bestandteil des Lavendelöls ist, läßt sich in den Verseifungslaugen durch das swl. Ba-Salz nachweisen. — Anschließend teilt Vf. nach den Angaben von SCHIMMEL & Co. (Geschäftsbericht April 1897; C. 97. I. 992) mit, in welchen Ölen Linalool u. dessen Ester nachgewiesen wurden. — *Ledumöl* (vgl. TRAPP, Pharm. Z. f. Rufsland 1895. 561. 661; C. 95. II. 790. 1083 und HJELT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 3087; C. 96. I. 369).

Citronenöl. GARNETT (Chemist and Druggist 1896. 599) schlägt vor, den Citralgehalt durch Reduktion zu Geraniol zu bestimmen. Diese Methode giebt keine stimmenden Resultate. — *Liebstocköl* (vgl. BRAUN, Arch. der Pharm. 235. 1; C. 97. I. 499; SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht April 1897; C. 97. I. 992). — *Pfefferminzöl* (vgl. UMNEY, Pharm. J. Transact. 56. 123; C. 96. I. 710; SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht April 1896; POWER u. KLEBER, Arch. der Pharm. 232. 639. 649; C. 95. I. 345. 546). Nach FRITZSCHE & Co., New-York, enthält amerikan. Pfefferminzöl Amylalkohol, Methylsulfid u. andere Schwefelverb. — *Krauseminzöl*. Nach den Destillationsverss. von FRITZSCHE & Co. giebt die frische Pflanze (gegen Ende Juli geschnitten) 0,3% eines Öles, D^{15}_4 0,980 (Handelsöle haben D. 0,920—0,940), $[\alpha]_D$ — $-42^\circ 30'$. Durch Kohobieren des Wasseröls wird ein Öl erhalten, welches schwerer als W. ist. Anfangs Oktober giebt ein zweiter Schnitt eine Ölausbeute von

0,10%. Das Öl ist weniger fein, hat D^{16}_D 0,961, $[\alpha]_D = 37^\circ 20'$. Über die Bestimmung des Carvongehaltes des Krauseminzöles vgl. KREMERS u. SCHREINER (Pharm. Review 1896. Nov.; C. 97. II. 146). — *Poleyöl. Untersuchungen über Pulegon und seine Derivate*: WALLACH, LIEBIG's Ann. 289. 337; C. 96. I. 492; Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2955; C. 97. I. 320; Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1595; C. 96. II. 246; EINHORN u. EHRET, LIEBIG's Ann. 295. 181; C. 97. I. 693; TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 22; C. 97. I. 415; BAEYER und PRENTICE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1078; C. 96. I. 1242; BAEYER u. HEURICH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 652; C. 96. I. 923. — *Konstitution des Menthols* vgl. JÜNGER u. KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 314; C. 96. I. 649; BECKMANN u. EICHELBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 418; C. 96. I. 808; BAEYER & OEHLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 27; C. 96. I. 547).

Fichten- und Tannennadelnöl. Das Öl der canadischen Tanne (Hemlocktanne, *Abies canadensis* MICHAUX, *Tsuga canadensis* CARRIÈRE), welches im Handel unter dem Namen „Spruce oil“ bekannt ist, besteht nach G. HUNKEL (Pharm. Review 1896. 34) aus denselben Bestandteilen, wie die Öle der verschiedenen Piceaarten, nämlich aus ca. 50% Linksbornylacetat u. aus 50% Linkspinen + Sesquiterpen. — UMNEY (Pharm. J. Transact. 55. 161. 542) hat linksdrehendes schottisches Kiefer-nadelöl (*Pinus sylvestris*) untersucht. Aus derselben Art gewannen SCHIMMEL & Co. ein rechtsdrehendes Öl. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften dieser Öle zusammengestellt:

	Deutsche Fichte, destilliert im Dezember	Schottische Fichte	
		destilliert im Juni	destilliert im Dezember
Ausbeute an Öl	0,45%	0,5%	0,133%
D^{16}_D	0,886	0,886	0,889
Drehungswinkel (100 mm)	+10°	—19°	—7,75°
Estergehalt (berechnet auf Bornylacetat)	3,5%	3,5%	2,9%

Vf. teilt hieran anschließend eine Tabelle über die Ausbeuten und Eigenschaften der Öle aus den verschiedenen Coniferen Zentraleuropas mit (vgl. SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht Oktober 1896). — *Ätherisches Öl von Piper Lowong* (vgl. K. PRINEMANN, Arch. der Pharm. 234. 204; C. 96. II. 126). — *Rosenöl*. Vf. bringt einen ausführlichen Bericht über die verschiedenen Arbeiten über die Bestandteile des Rosenöls: Geraniol, Rhodinol, Reuniol, Citronellol (vgl. TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 903; C. 96. I. 1069; BARBIER u. BOUVEAULT, C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 84. 393. 529. 673. 737. 795; C. 96. I. 428. 707. 810. 922. 995. 996; NASCHOLD, Inaug.-Dissertation. Göttingen 1896; ERDMANN, J. pr. Chem. 56. 1—47; C. 97. II. 706; PRISTER, Chem.-Ztg. 1897. 38; C. 97. I. 420; DUPONT u. GUELLAIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 700; C. 96. II. 1111; CHARABOT u. CHIRIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 752; C. 97. I. 165). — *Rautenöl*, vgl. SCHIMMEL & Co., Oktoberbericht 1896; C. 96. II. 977. — *Sassafrasöl*, vgl. POWER u. KLEBER, Pharm. Review 1896; C. 97. II. 42. — *Ätherisches Öl von Solidago canadensis*, vgl. SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht April 1897; C. 97. I. 992.

Theeöl. Nach einer Unters. von VAN ROMBURGH in Buitenzorg (Java) giebt Thee nach einer 3—4-stünd. Vergärung ein flüchtiges Öl von 0,006%. Im Destillationsw. ist Methylalkohol enthalten. Anstatt der jungen, inneren Theeblätter können auch die für die Theedarst. unbrauchbaren, äußeren Blätter benutzt werden. Nach dem Rollen u. Vergären geben diese dieselbe Ausbeute an Öl. Das rohe Öl hat D^{20}_D 0,866, dreht im 200 mm langen Rohr $-0^\circ 11'$, enthält einen Alkohol, $C_6H_{11}O$, $K_{P_{100}} = 153$

bis 154°, welcher fuselartig stark an Thee erinnernd riecht. Acetat des Alkohols hat Kp. 160–165°. — Chlorid, Kp. 120°. Der A. addiert Br, das bromierte Prod. wird von KMnO_4 nicht angegriffen, bei der Oxydation mit Chromat und H_2SO_4 entsteht Buttersäure. — *Thymianöl* (vgl. KREMERS u. SCHREINER, Pharm. Review 1896. 221; C. 97. II. 147). — *Ätherisches Öl von Monarda fistulosa und punctata* (vgl. KREMERS, MELZNER und SCHUMANN, Pharm. Review 1896; C. 97. II. 41. 42). — *Ätherisches Öl von Pycnanthemum lanceolatum Pursh* (*Thymus virginicus* L.). Nach G. CORRELL (Pharm. Review 1896. 32) erinnert dieses Öl im Geruch an Poleyöl, hat D^{20}_4 0,917, D^{20}_D 0,9135, $[\alpha]_D = +3^\circ 25'$, enthält 7,2–9% Carvakrol. Die Fraktion Kp. 220 bis 230° hat den Geruch u. die Zus. des Pulegons, giebt aber nicht das Nitrosoderivat. — *Baldrianöl* (vgl. OLIVIERO, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 917; C. 95. II. 897). (Mon. scient. [4] 11. 880–94. Dez. 1897.) HESSE.

O. Hinsberg, Über Benzolsulfinsäure als Reagens. Ähnlich wie mit anderen Verbb. von Chinonstruktur (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 3259. 28. 1315. 29. 2020. 2023; C. 95. I. 152. II. 140. 96. II. 834. 836) vereinigt sich Benzolsulfinsäure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\text{H}$, auch mit Tetramethyldiaminobenzhydrol zu einem gegen Alkalien und SS. recht beständigen Sulfon, wodurch die Ansicht, daß dem Benzhydrolabkömmling in Form seiner Salze, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{Cl}$, eine chinoide Konstitution zukommt, eine neue Stütze erhält. — *Tetramethyldiaminodiphenylmethanphenylsulfon*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, scheidet sich alsbald nach dem Zusatz einer konz. wss. Lsg. von Benzolsulfins. zu in k. verd. Salzs. gelöstem Tetramethyldiaminobenzhydrol krystallinisch ab. Nadeln aus Bzl.; F. 194°; ll. in h. Bzl., wl. in A., kaum l. in Ä., W., löst sich beim Erwärmen mit Eg. oder verdd. Mineralsäuren mit blauer Farbe unter Salzbildung auf. Bei der Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + H_2SO_4 entsteht ein noch nicht untersuchtes, schwefelhaltiges Keton, vermutlich $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2803–5. 13/12. [18/11.] 1897. Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

A. Michaelis, Über einige organische Verbindungen mit anorganischen Radikalen. Während bisher in organische Verbb. von anorganischen Radikalen hauptsächlich solche eingeführt wurden, die sich von Elementen mit niedrigem Atomgewicht, wie S, N, P, As, herleiten (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 710; C. 96. I. 956), zeigt Vf., daß auch Elemente mit höherem Atomgewicht, wie Se, Te, Sb, Bi, mit Leichtigkeit in organische Komplexe eindringen. So haben z. B. die Radikale $:\text{SeCl}_2$ und $:\text{TeCl}_2$ die Fähigkeit, mit verschiedenen Klassen organischer Verbb., wie Phenolen u. vor allem Ketonen, gut charakterisierte Körper zu liefern; auch Sb- und Bi-haltige organische Substanzen ließen sich ohne Schwierigkeit bereiten. Von letzteren sind die des fünfwertigen Bi weit beständiger als die des dreiwertigen; im übrigen sei auf die nachstehenden Ref. verwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2821–22. 13/12. [Oktober] 1897. Chem. Institut d. Univ. Rostock.) STELZNER.

A. Michaelis u. Fr. Kunckell, Über organische Selenverbindungen. Ähnlich, wie mit Phenoläthern (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 609; C. 95. I. 954) reagieren die Chloride des Se auch leicht mit Naphtoläthern; die erhaltenen Prodd., die meist in sehr energischer Rk. entstehen, unterscheiden sich von den früher beschriebenen dadurch, daß sie mit Halogenen sich nicht mehr zu vereinigen vermögen. — *Seleno- α -naphtolmethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\cdot\text{Se}$, aus 2 Mol. α -Naphtolmethyläther und 1 Mol. SeOCl_2 in äther. Lsg. erhalten. Hellgelbe, krystallinische M.; F. 138°; ll. in CHCl_3 , schwerer in A. — *Seleno- β -naphtolmethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\cdot\text{Se}$. Nadeln aus Bzl.; F. 162°; ll. in Bzl., weniger in CHCl_3 , A. — *Seleno- α -naphtoläthyläther*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\cdot\text{Se}$, citronengelbe Nadelchen aus Ä.; F. 149°; ll. in CHCl_3 , schwerer in A. — Die β -Verbindung bildet weiße Nadeln (aus CHCl_3) und schm. bei 176°. — Die Einwirkungsprodd. des SeOCl_2 auf ätherische Lsgg. von Phenolen sind amorph. — *Selenophenol*,

(HO·C₆H₄)₂·Se, gelbe, bröckliche M.; ll. in A., CHCl₃, Alkalien. — *Seleno-β-naphtol*, (HO·C₁₀H₇)₂·Se, rotglänzende Blättchen aus A.; F. 186°. Das Einwirkungsprod. von SeOCl₂ auf Resorcin ist eine rotbraune, spröde, in A., Alkalien, auch NH₃, ll. M. vom F. 170—173°, die ein *Selenytresorcin*, [(OH)₂C₆H₄]₂·SeO, zu sein scheint. — Während Acetessigester mit Chlorschwefel oder Thionylchlorid oder Thiacetessigester, (CH₃·CO·CH·COOC₂H₅)₂S, liefert (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 559; C. **90**. I. 675), u. Aceton mit Chlorschwefel keine einheitlichen Prodd. zu ergeben scheint (MICHAELIS, LOTH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2548; C. **94**. II. 677), reagiert SeCl₄ mit Aceton leicht unter Bild. von *Dichlorselenoaceton*, (CH₃·CO·CH₂)₂SeCl₂. Weisse, ziemlich wenig beständige Nadeln; F. 82°; reizt die Schleimhäute stark; wird von h. W. gelöst, doch scheidet diese Lsg. bald Se ab, auch h. A. verändert die Substanz; Ä. löst sie wenig. — *Dichlorselenoacetophenon*, (C₆H₅·CO·CH₂)₂SeCl₂, ist aus SeCl₄ und Acetophenon in ätherischer Lsg., doch leichter wie folgt erhältlich: Man führt Se durch Eindampfen mit Salpeters. in SeO₃ über, übergießt 3 g des letzteren mit 25 ccm gewöhnlichem Ä., leitet bis zur Lsg. trockenes HCl-Gas ein und fügt 5 g Acetophenon hinzu; nach Ablauf der sehr lebhaften Rk. scheidet sich das Dichlorselenoacetophenon in Nadeln aus, die, aus CHCl₃ umkrystallisiert, bei 122° schm. In verschlossenen Gefäßen gut haltbar, zers. sich die Substanz jedoch nach einiger Zeit unter Bild. von Chloracetophenon; fast unl. in Ä., etwas leichter in h. A.; beim Kochen mit W. oder verd. Alkali scheidet sich eine zähe, gelbliche M. ab (Hydroxyd?), gleichzeitig entstehen Acetophenon und selenige S.; starke Natronlauge ergibt Se und Chloracetophenon; konz. HCl wirkt nur wenig ein. — Da Benzophenon keine entsprechende Rk. zeigt, hat das SeCl₄ vermutlich in die CH₃-Gruppe des Acetophenons eingegriffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2823—28. 13/12. [Oktober] 1897. Chem. Institut der Univ. Rostock.)

STELZNER.

E. Rust, *Über organische Tellurverbindungen*. Von organischen Tellurverb. sind bisher Telluräthyl, Te(C₂H₅)₂, durch WÖHLER (LIEBIG's Ann. **35**. 111; **84**. 69) und MALLET (LIEBIG's Ann. **97**. 223), sowie MARQUARDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2042; C. **88**. 1172), Tellurmethyl, Te(CH₃)₂, durch WÖHLER u. DEAN (LIEBIG's Ann. **93**. 233), ferner das Tellurphenyl, Te(C₆H₅)₂, welches von KRAFFT u. LYONS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1768; C. **94**. II. 369) durch Einw. von Te auf Hg(C₆H₅)₂ erhalten wurde, näher untersucht worden; allgemein lassen sie sich durch Vermittelung des *Tellurtetrachlorides* leicht darstellen. Letzteres, nach MICHAELIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1780; C. **87**. 946) bereitet, krystallisiert aus Äther in gelben, stark hygroskopischen Nadeln, die 1 Mol. Krystalläther enthalten. Giebt man zu trockenem Anisol (2 Mol.) allmählich TeCl₄ (1 Mol.) und erwärmt, bis völlige Lsg. erfolgt und alle HCl ausgetrieben ist, so erhält man das *Dichlortelluroanisol*, (CH₃O·C₆H₄)₂TeCl₂. Gelbe Nadeln aus Ä.; F. 190°; in abs. Ä., CHCl₃, Bzl. unzers. l.; W. und wasserhaltige Solvenzien ergeben das Hydroxyd. — Pt-Salz, (CH₃O·C₆H₄)₂TeCl₂·PtCl₄. Gelbbraune Nadeln aus A.; l. in W., A. — *Dihydroxytelluroanisol*, (CH₃O·C₆H₄)₂Te(OH)₂, durch Lösen des Chlorides in verd. NaOH und Fällen mit Essigs. als amorphes, weißes Pulver erhalten, das sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, zers. und in SS. und Alkalien l. ist; beim Erhitzen über 110° giebt die Substanz H₂O ab, doch war das *Oxyd*, (CH₃O·C₆H₄)₂TeO, nicht rein darstellbar. (Das analoge (C₆H₅)₂TeO entsteht nach KRAFFT und LYONS, l. c., dagegen sofort beim Zusammentreffen von (C₆H₅)₂TeBr₂ mit NaOH.) — *Dibromtelluroanisol*, (CH₃O·C₆H₄)₂TeBr₂, wird durch Auflösen des Hydroxyds in HBr gewonnen. Gelbe Nadeln aus abs. A.; F. 183,5°; ll. in Ä., abs. A., Bzl., PAe. — *Dijodtelluroanisol*, (CH₃O·C₆H₄)₂TeJ₂. Rotbraune glänzende Blättchen; F. 170°. — *Telluroanisolnitrat*, (CH₃O·C₆H₄)₂Te(NO₃)₂. Farblose, derbe Krystalle aus verd. A.; F. 127—128°; ll. in W., A., Ä. — *Dichlortellurophenetol*, (C₂H₅O·C₆H₄)₂TeCl₂. Gelbe Nadeln aus abs. Ä.; F. 185°. — *Dihydroxy-*

tellurophenetol, $(C_6H_5O \cdot C_6H_4)_2Te(OH)_2$. Amorphes, weißes Pulver, schm. nicht unzers.; ll. in SS. und Alkalien. — *Dibromtellurophenetol*, $(C_6H_5O \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$. Gelbe Krystalle aus abs. Ä.; F. 183°. — *Tellurophenetolnitrat*, $(C_6H_5O \cdot C_6H_4)_2Te(NO_3)_2$. Farblose Blättchen aus verd. A.; F. 120°; färbt sich an der Luft gelb. — Mit Phenol vereinigt sich $TeCl_4$ zu einem *Additionsprodukt*, $TeCl_4 \cdot 2 C_6H_5 \cdot OH$, einer gelben, krystallinischen M., die sich bei 182–183° bräunt, ohne zu schm., in W., A., wss. Alkali ll., in Bzl., PAe. nicht l. ist. — Erwärmt man $TeCl_4$ und $C_6H_5 \cdot OH$ direkt miteinander, so scheidet sich, unter Entw. von HCl , Te ab. — Aus Naphtolen und deren Äthern ließen sich mittels $TeCl_4$ krystallisierte Substanzen nicht gewinnen; dagegen wurde aus 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. des Tetrachlorides in ätherischer Lsg. *Dichlortelluroresorcin*, $[(OH)_2 \cdot C_6H_3]_2TeCl_2$, erhalten; kleine gelbe Krystalle; F. 188–189°; unl. in Bzl., Ä.; ll. in wss. Alkalien. Aus letzterer Lsg. fällt Essigs. das *Hydroxyd*, $[(OH)_2 \cdot C_6H_3]_2Te(OH)_2$, als voluminösen, weißen Nd. — Mit Ketonen — abgesehen vom Aceton — reagiert das $TeCl_4$ ebenso leicht wie $SeCl_4$ und führt zu Verbindungen, die den Rest $:TeCl_2$ an CH_3 gebunden enthalten. — *Dichlortelluroacetophenon*, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3)_2TeCl_2$, aus $TeCl_4$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ in abs. Ä. Feine, gelbweiße Nadeln aus $CHCl_3$; F. 186–187° unter Dunkelfärbung; unl. in Ä., A., Bzl.; ll. in $CHCl_3$, Aceton; giebt, mit $KMnO_4$ oxydiert, TeO_2 und $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. — Bromacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br$, reagiert nicht mit $TeCl_4$. — *Dichlortelluro-p-anisylmethylketon*, $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3)_2TeCl_2$, aus p-Anisylmethylketon (GATTERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1199; C. 90. I. 995) und $TeCl_4$ in wasserfreiem Ä. durch mehrtägiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Weiße Nadelchen aus $CHCl_3$; F. 190°; l. in $CHCl_3$, Aceton. — *Dichlortelluro-p-tolylmethylketon*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3)_2TeCl_2$. Kleine weiße Nadeln; F. 200°; unter Grünfärbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2828–34. 13/12. [16/10.] 1897. Chem. Institut d. Univ. Rostock.)

STELZNER.

Carl Löfloff, *Über Antimonderivate des Anisols u. Phenetols*. Durch Einw. von Na auf ein Gemisch von p-Bromanisol und $AsCl_3$ haben MICHAELIS und WERTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 48; C. 87. 188) das sehr schön krystallisierte Trianisylarsin, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3As$, und analog auch die entsprechende Sb-Verb. erhalten, letztere jedoch nicht näher untersucht. — Das *Trianisylstibin*, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3Sb$, hat der Vf. sowohl nach der erwähnten Methode, als auch durch Umsetzung von p-Bromanisol mit Antimonnatrium in größeren Mengen dargestellt. Farblose Rhomboëder aus $CHCl_3$ + Bzl.; F. 180,5–181°; sl. in $CHCl_3$, wuniger in Bzl., Toluol; wl. in A., Ä., Essigester, Eg., CS_2 ; unl. in PAe.; wird von h., konz. Salzs. in Cl_3Sb und Anisol zerlegt. — $HgCl_2$ -Doppelsalz. Weißer, krystallinischer Nd., sintert bei 235 bis 240°; zers. sich, ohne zu schm., unter Braunfärbung bei 285°; wl. in $CHCl_3$, sonst unl., liefert bei längerem Kochen mit A. das *p-Anisylquecksilberchlorid*, $Cl \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, von MICHAELIS und RABINERSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2342; C. 90. II. 439). — *Trianisylstibindichlorid*, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3SbCl_2$, entsteht, wenn man zur Lsg. des Stibins in $CHCl_3$ + A. alkoh. $CuCl_2$ -Lsg. fügt. Weißes Krystallmehl aus $CHCl_3$ + PAe.; große, 1 Mol. Krystallbenzol enthaltende Prismen aus Bzl., die an der Luft verwittern; F. 116–117°; ll. in Bzl., $CHCl_3$, Ä.; wl. in A., unl. in PAe. — *Trianisylstibindibromid*, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3SbBr_2$, bildet sich aus Trianisylstibin und Br in $CHCl_3$; dünne Blättchen aus A. + $CHCl_3$; F. 123°; ll. in $CHCl_3$, Bzl., A.; schwerer in A., unl. in PAe.; krystallisiert aus Bzl. in 1 Mol. Krystallbenzol enthaltenden, rhombischen Prismen, die beim schnellen Erhitzen — wie es auch bei der analogen Dichlorverb. der Fall ist — bei 81–82° schm. — *Trianisylstibindijodid*, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3SbJ_2$, durch direkte Vereinigung des Stibins mit J in trockenem $CHCl_3$ erhältlich. Gelbe, monokline Blättchen; F. 116°; ll. in Ä., Bzl., $CHCl_3$ und in PAe.; beständig gegen W., doch von wss. Alkali zers. — *Trianisylstibindinitrat*, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3Sb(NO_3)_3$, aus dem Bromid und $AgNO_3$ in alkoh. Lsg.; kleine Schuppen, bezw.

kurze, feine Nadelchen aus $\text{CHCl}_3 + \text{Ä.}$; F. 217° unter Zers. — *Trianisylstibinoxyd*, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbO}$, beim Zufügen von alkoh. NaOH zur Lsg. des Dibromids in $\text{CHCl}_3 + \text{A.}$ Krystallinische Krusten aus A.; F. 191° ; sl. in Bzl., CHCl_3 ; ll. in Ä., weniger in A. — Ein analoges Sulfid ließ sich nicht erhalten; S wurde vom Trianisylstibin in Bzl.-Lsg. nicht addiert; H_2S wirkte auf die alkoh. Lsg. des Dibromides nicht ein, während Schwefelammon dasselbe in Trianisylstibin überführte. — Leitet man unter sorgfältiger Eiskühlung in die CHCl_3 -Lsg. des $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$, womöglich unter Zutritt von Licht, trockenes Cl ein, so entsteht, infolge gleichzeitiger Chlorierung und Abspaltung eines $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ -Restes in Form von 2,4,6-Trichloranisol, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$. *Dichloranisylstibintrichlorid*, $(\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_3\text{SbCl}_3$. Farblose Krystalle aus $\text{CHCl}_3 + \text{Bzl.}$; F. 184° ; ll. in Ä., CHCl_3 ; schwerer in Bzl. und absol. A.; unl. in PAe.; wird von W. in *Dichloranisylstibinsäure*, $(\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_3\text{SbO} \cdot \text{OH}$, umgewandelt, ein weißes, amorphes Pulver, das bei $228-229^\circ$ unter Zers. schm., von verd. NaOH beim Erwärmen langsam als Na-Salz, von alkoh. Salzs. als Chlorid gelöst wird, sonst aber unl. ist.

Das *Triphenetylstibin*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$, ist nach denselben Methoden wie die Anisylverb. darstellbar. Warzenförmig angeordnete Nadeln oder auch kleine Prismen aus A.; F. $82-83^\circ$; sl. in Bzl., CHCl_3 , Ä., ll. in A., PAe.; wird von h., wss. Salzs. in SbCl_3 und Phenetol zerlegt. — HgCl_2 -Doppelsalz, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb} \cdot \text{HgCl}_2$. Weißes, krystallinisches, zw. Pulver; erweicht bei $205-210^\circ$; zers. bei 225° ; liefert beim Kochen mit A. das *Phenetylquecksilberchlorid*, $\text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$, von GEISLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 258; C. 94. I. 504). — *p-Triphenetylstibindichlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{SbCl}_2$, krystallisiert aus A.; F. 84° ; wl. in PAe., sonst ll. — *p-Triphenetylstibindibromid*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}_2$. Feine, zu einer asbestartigen M. vereinigte Nadelchen; F. $110-111^\circ$; ll. in Ä., Bzl., CHCl_3 ; weniger ll. in A.; unl. in PAe. — *p-Triphenetylstibindijodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbJ}_2$. Prismen; F. $121-122^\circ$. — *p-Triphenetylstibinitrat*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$. Krystallinische Krusten aus A.; schm. bei $151-152^\circ$, zers. sich bei 170° unter Aufschäumen. — Ein Triphenetylstibinoxyd war nicht erhältlich; bei der Einw. von alkoh. NaOH auf das Dibromid bildete sich lediglich Triphenetylstibin zurück. — Beim Behandeln des letzteren mit Cl entstand ein Gemisch von verschiedenen hoch chlorierten *Diphenetylstibinchloriden*, in welchem allerl. die Verb. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_3\text{SbCl}_3$ vorherrschend war; aus dieser ließ sich auch eine *Dichlorphenetylstibinsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_3\text{SbO} \cdot \text{OH}$ mittels wss. A. als weißes, amorphes Pulver abscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2834—43. 13/12. [24/10.] 1897. Chem. Inst. d. Univ. Rostock.)

STELZNER.

Arnold Gillmeister, *Über einige aromatische Wismutverbindungen*. *Wismut-triphenyl*, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, (MICHAELIS, POLIS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 54; C. 87. 188) wird in äther. oder alkoh. Lsg. von J unter Abspaltung der Phenylgruppen u. Abscheidung von BiOJ zerlegt; auch die Umsetzung von *Phenylwismutchlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiCl}_2$ mit KJ in alkoh. Lsg. ist keine glatte, neben dem gesuchten $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiJ}$ werden $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Jodbenzol und BiOJ erhalten. — *Diphenylwismutjodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiJ}$. Citronengelbe Nadeln aus Bzl., die bei 133° zu einer dunkelroten Fl. schm. und von verd. A. oder beim Liegen an der Luft in Bzl. und BiOJ umgewandelt werden, jedoch aus trockenem CHCl_3 , Bzl. oder Essigester unverändert umkrystallisiert werden können; die Substanz greift die Nasenschleimhäute heftig an. — Bei der Einw. von HgCl_2 auf $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in A. entsteht kein Doppelsalz, wie bei P-, As- oder Sb-Triphenyl, sondern erfolgt Umsetzung unter B. von BiOCl u. *Quecksilbermonophenylchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl}$, neben Bzl. — Auch darin unterscheidet sich das Wismuttriphenyl von Triphenylphosphin und Triphenylarsin, daß es von Salpeterschwefels. nicht wie jene nitriert, sondern unter Entstehung von Bi-Salzen und *o-Dinitrobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, zerstört wird. — Während bei der Einw. von 1 Teil konz. $\text{HNO}_3 + 2$ Tln. Schwefels.

Triphenylwismutdichlorid, $(C_6H_5)_3BiCl_2$, ein wegen der Zersetzlichkeit der erhaltenen Prodd. nicht trennbares Gemisch von *Di-* und *Trinitrophenylwismutchloriden* ergibt, läßt sich das Triphenylwismutdinitrat, $(C_6H_5)_3Bi(NO_3)_3$ (MICHAELIS, MARQUARDT, LIEBIG's Ann. 251. 330; C. 89. I. 74) mit 100%iger Salpeters. bei 0° annähernd glatt nitrieren, wenigstens gelang es, aus den Rk.-Prodd. das in k. $CHCl_3$ swl. *Dinitrotri-phenylwismutdinitrat*, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_2 \cdot (C_6H_5) \cdot Bi(NO_3)_3$, zu isolieren, das gelbliche, glänzende, flache Prismen bildet, die bei 150° unter Feuererscheinung verpuffen, sich aus Eg. umkrystallisieren lassen und in Ä., PAe., CS_2 unl. sind. A. zers. die Substanz unter B. von Nitrobenzol, Schwefelammon fällt aus der Leg. in alkoh. NH_3 Schwefelwismut. Fügt man zu dem in Eg. gel. Dinitrat tropfenweise konz. Salzs., so erhält man das *Dinitrotriphenylwismutchlorid*, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_2(C_6H_5)BiCl_2$. Feine weiße Nadeln aus Bzl.; F. 136°; verpufft bei raschem Erhitzen; ll. in $CHCl_3$, Bzl., weniger in Ä.; zwl. in Eg.; unl. in PAe.; wird durch Schwefelammon zers. — Wismuttri-p-tolyl ist durch MICHAELIS und MARQUARDT (LIEBIG's Ann. 251. 331; C. 89. I. 74) schon bekannt geworden; Vf. hat das *Wismuttri-o-tolyl*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3Bi$, durch Erhitzen von o-Bromtoluol mit Wismutnatrium auf 180° (in geringer Ausbeute) erhalten. Farblose, mit Kalkapat isomorphe Rhomboëder aus Bzl.; F. 128,5°; die anfangs glänzenden und durchsichtigen Krystalle werden beim Liegen an der Luft oberflächlich porzellanartig; ll. in $CHCl_3$, Bzl., schwerer in PAe., A.; konz. Salzs. bewirkt beim Erwärmen Abspaltung von Toluol. — *Tri-o-tolylwismutdichlorid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3BiCl_2$, durch Zuleiten von Cl zu in $CHCl_3$ gelöstem Wismuttriphenyl erhältlich. Rhomben aus A. + $CHCl_3$; F. 160°; ll. in $CHCl_3$, Essigester, w. Bzl.; fast unl. in PAe., k. A. — *Tri-o-tolylwismutdibromid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3BiBr_2$. Gelbe Nadeln aus Bzl.; F. 125°. — *Tri-o-tolylwismutdinitrat*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3Bi(NO_3)_3$. Rhombische Krystalle aus $CHCl_3$ oder Bzl., die beim Erhitzen, ohne zu schm., verpuffen. — *Wismuttri-p-xylyl*, $[(CH_3)_2C_6H_4]_3Bi$, aus Monobrom-p-xytol und Wismutnatrium. Verfilzte Nadeln; F. 194,5°; wird von konz. Salzs. erst beim Erwärmen in $BiCl_3$ und $C_6H_4(CH_3)_2$ zerlegt. — *Dichlorid*, $[(CH_3)_2C_6H_4]_2 \cdot BiCl_2$. Feine weiße Nadeln; F. 167,5°. — *Dibromid*, $[(CH_3)_2C_6H_4]_2 \cdot BiBr_2$. Gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln; F. 130°. — *Wismuttri-p-cumyl*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3Bi$, aus p-Bromcumol und Wismutnatriumlegierung. Glänzende, rhombische, ll. Tafeln; F. 159°. — Das *Dichlorid* (F. 208°) und *Dibromid* (F. 150°) krystallisieren in quadratischen Tafeln. — *Wismuttri-p-anisyl*, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3Bi$, aus p-Bromanisol und Wismutnatrium bei 180°, neben p-Dianisyl, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. (Glänzende Blättchen aus Bzl.; F. 172°; ll. in Bzl., $CHCl_3$, h. A.; wl. in Ä.; unl. in PAe.; liefert mit HJ auf 150° erhitzt p-Diphenol, $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, vom F. 269°; färbt sich, mit konz. Salpeters. übergossen, dunkelblau.) Wismuttrianisyl bildet glänzende Würfel vom F. 190°; zll. in h. Bzl., $CHCl_3$; wl. in A., PAe.; wird schon beim Erwärmen mit verd. HCl unter Abspaltung von Anisol zerlegt. — p-Trianisylwismutdibromid, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3BiBr_2$. Gelbe Nadeln aus $CHCl_3$; F. 103°; ll. in $CHCl_3$, Bzl.; verändert sich beim Liegen an der Luft oder Kochen mit A. nicht; wird aber von Schwefelammon zu Wismuttrianisyl reduziert. — Beim Einleiten von Cl in die $CHCl_3$ -Leg. des Trianisylwismuthins bildet sich ein *Trimono-chloranisylwismutchlorid*, $(CH_3O \cdot C_6H_4Cl)_3BiCl_2$, vom F. 133°; ll. in $CHCl_3$, Bzl.; wird von A. unter Abscheidung von $BiOCl$ zers. — *Wismuttri-p-phenetyl*, $(C_6H_5O \cdot C_6H_4)_3Bi$. Monokline Prismen; F. 73°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2843—50. 13/12. [Oktober 1897.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.)

STELZNER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Kayser, *Über die hygienische Beurteilung des Trinkwassers*. KRUSE will, wie früher schon FLÜGGE ausgesprochen hat, der chemischen Unters. des Trinkw. nur in Ausnahmefällen eine Bedeutung beimessen, hält im übrigen die durch den Arzt

ausgeführte epidemiologische Prüfung für den wichtigsten Faktor zur hygienischen Trinkwasserbeurteilung. Vf. entgegnet, daß es sich um den Nachweis eines Infektionsträgers in den verhältnismäßig seltenen Fällen handelt, wo eine Epidemie bereits ausgebrochen ist, während die chemische Unters. in weitaus den meisten Fällen im Dienste der hygienischen Prophylaxe steht und unter gebührender Berücksichtigung der lokalen hydrographischen Verhältnisse erfahrungsgemäß erfolgreich thätig ist. Gegenüber der scharf charakterisierenden u. individualisierenden, nach allen Seiten seit Jahren durchgearbeiteten chemischen Methode besitzt die bakteriologische Methode einen untergeordneten Wert und wird ihrer Eigenart nach nur eine accessorische, gelegentlich die erstere ergänzende Rolle spielen dürfen. (Z. f. Öffentl. Ch. 3. 541—45. 8/11. [16/10.] 1897. Nürnberg. Öff. Lab. Vf.'s.)

HEFELMANN.

K. B. Lehmann, *Hygienische Studien über Kupfer*. Infolge der Einwürfe VEDRÖD's (Chem.-Ztg. 20. 584; C. 96. II. 515) hat Vf. seine Methode zur Bestimmung kleiner Cu-Mengen (Arch. Hyg. 27. 1. und 24. 1.; C. 96. II. 670 u. 95. II. 541) nochmals durchgeprüft. Beim Fällen der salpeters. Aschelsgg. mit NH_3 entstehen bei Ggw. von SiO_2 und CaO in den Legg. kupferhaltige Ndd., aus denen das Cu durch wiederholtes Einleiten von H_2S leicht zu entfernen und dann kolorimetrisch zu bestimmen ist, was Vf. bei seinen Arbeiten auch stets ausgeführt hat. Ebenso wie die voluminösen Calciumsilikatnnd. halten auch Thonerdennd. (Beim Schmelzen unl. Rückstände mit Soda und Salpeter im Porzellantiegel kann Thonerde aufgenommen werden.) Cu zurück. In diesem Falle muß der durch NH_3 hervorgerufene Nd. nochmals gel. und gefällt werden. — Bei der kolorimetrischen Bestimmung kleinster Cu-Mengen mit Ferrocyankalium war es störend aufgefallen, daß neben, resp. statt der Braunfärbung auf Zusatz von Ferrocyankalium zu der mit Essigs. versetzten Leg. eine Gelbfärbung auftrat. Diese durch die Ggw. von Nitriten verursachte Störung läßt sich vermeiden, wenn man die Proben vor Zusatz des Ferrocyankaliums mit etwas reinem Harnstoff erwärmt und wieder abkühlt (Reduktion der salpetrigen S. zu N). — Bei den Arbeiten ist auf einen event. Kupfergehalt der Filter zu achten. — Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen fand Vf. die Richtigkeit seiner früheren Kupferbestimmungen bestätigt. (Arch. Hyg. 30. 250; Apoth.-Ztg. 12. 750. 13/11. 1897.)

v. SODEN.

Hermann Haefcke, *Die Beseitigung und Verwertung von Fleischabfällen und tierischen Kadavern in hygienischer, technischer und volkswirtschaftlicher Beziehung*. Vf. entwickelt chronologisch die bisher angewandten Verfahren zur Beseitigung der tierischen Kadaver und liefert den Nachweis, daß das heute fast allgemein gebräuchliche Verf. des Verscharrens den hygienischen Anforderungen nicht genügt. Eingehend behandelt wird das Verharrungsvermögen der Bakterien im toten Tierkörper, und das Verhalten der pathogenen Bakterien im Boden. Vf. hält die Verarbeitung der tierischen Kadaver in geeignet konstruierten App. mit gespanntem Dampf für das beste Verf., da dasselbe sowohl eine völlig unschädliche Beseitigung der Kadaver gewährleistet, als auch eine befriedigende Ausnutzung derselben gestattet. Unter den heute bestehenden Desinfektoren giebt Vf. dem „OTTE'schen Apparat“ den Vorzug, dessen Konstruktion u. Handhabung eingehend beschrieben werden. Die eingeführten Kadaver verlassen diesen App. erst als fertige Prodd., und zwar als Fett, Leim und Tierkörpermehl. Letzteres hat einen Gehalt von 7,5—8,5% N und 10—12% Fett, und wird zu Futterzwecken und als Düngepulver gebraucht. (Sep. vom Vf. Kassel. Agrikult.-chem. Lab. d. Akt.-Gesellsch. f. Treber-Trocknung.)

HAEFCKE.

K. Kratz, *Untersuchung eines zur Ablagerung von städtischem Kehrriht u. dgl. benutzten Grundstückes*. Bei der Unters. wurde das chemische, physikalische und geologische, sowie das bakteriologische Verhalten des Bodens in Betracht gezogen u. hierbei im wesentlichen die von PROSKAUER (Z. Hyg. 11. 3; C. 92. I. 230) befolgte

Methode benutzt. Erwähnenswert von den Resultaten sind die Kohlensäure- u. andere Bestimmungen, die in 1 cbm Bodenluft in der Zone des aufgeschütteten Bodens einmal 139,4 g (bei 1,5 m Tiefe), u. ein anderes Mal (ebenfalls 1,5 m Tiefe) 187,13 g ergaben. Diese Zahlen in Verb. mit dem Nachweis von H_2S in jedem auf aufgefülltem Grunde angelegten Bohrloche u. mit der Erscheinung, daß im aufgefüllten Boden die Temp. bei gleicher Tiefe merklich höher waren, als im gewachsenen Boden und andere derartige Thatsachen mehr beweisen das Vorhandensein lebhafter Zersetzungs Vorgänge. Der aufgefüllte Boden enthielt reichliche Mengen von NH_3 , geringe Mengen von N_2O_5 u. keine Nitrate. Die bakteriologische Unters. ergab nur in zwei Fällen nitratzerstörende, dagegen fast in jeder Probe des aufgeschütteten Bodens stickstoffoxydierende Mikroorganismen. Die Zahl der Keime war in der Aufschüttung des Bodens enorm groß, und in den Schichten von 1,50—2 m derselben am größten, während im gewachsenen Boden eine rapide Abnahme zu bemerken war. Im aufgefüllten Boden wurden häufig Tetanusbacillen durch Tierverss. nachgewiesen. (Z. Hyg. 26. 243—72. Hyg. Inst. Giessen.)

PROSKAUER.

Chemische Fabrik auf Aktien, vormals E. Schering, Die neuen Formalin-desinfektionsapparate (97. II. 723) haben sich nach Verss. von R. Kobert zur Desinfektion von Krankenzimmern sehr gut bewährt. Derselbe spricht sich wie folgt darüber aus: „Bei Anwendung von $1\frac{1}{2}$ —2 Pastillen pro Kubikmeter Rauminhalt der Zimmer sind nach 36 Stunden Tuberkelbacillen, Diphtheriebacillen, Streptococcus pyogenes, Staphylococcus pyogenes aureus, Staphylococcus albus, Staphylococcus citreus, Bacterium coli und Rosahefe, wenn sie irgendwo im Zimmer den Dämpfen zugänglich angebracht waren, abgetötet; im Zimmer während der 36 Stunden umherlaufende Meerschweinchen wurden nicht krank . . . Ich gebe dieser Desinfektionsmethode den Vorzug vor allen anderen zur Zimmerdesinfektion in Betracht kommenden. Ich verwende sie für jedes in meiner Anstalt frei werdende Zimmer. — Der bei dieser Art der Desinfektion entstehende Geruch verliert sich bei 24-stündigem Offenstehen der Fenster so weit, daß bis jetzt noch kein Patient, der in ein derartiges Zimmer einzog, sich darüber beklagt hat.“ (Nach eingesandtem Prospekt der Firma.)

ARENDT.

H. Becker, Mitteilungen über Illipéstalg. Der Talg entstammt den Illipésnüssen, die seit 18—20 Jahren in den Ursprungsländern, besonders Holländisch-Indien, ausgepreßt werden. Illipéstalg von Pontiarak, der sich durch großen Stearingehalt auszeichnet, wird in erster Linie als Beimischung zu Palmkernöl zur Kerzenfabrikation verwendet. Guter Talg ist von hellgelber Farbe, fester, kryst. Beschaffenheit und angenehm aromatischem, an Nüsse erinnerndem Geschmack; ll. in Ä., Chlf., Bzl. u. PÄe., sowie in h. A., swl. in k. A. Die physikalischen und chemischen Charaktere sind folgende:

D ¹⁰⁰	0,8854	Verseifungszahl des Fettes . .	194,04
F. des Fettes	35,5—36,5°	„ der Fettsäuren . .	206,0
F. der Fettsäuren	54,5—55,5°	Jodzahl des Fettes	29,9
E. des Fettes	24,6°	„ der Fettsäuren	31,6
E. der Fettsäuren	52,5°	REICHERT-MEISSEL'sche Zahl . .	1,2
Unverseifbares	0,397%	Freie Ölsäure	17,2%

(Z. f. Öffentl. Ch. 3. 545—47. 8/11. [14/10.] 1897. Frankfurt a. M. Öffentl. Lab. von Dr. POPP und Dr. BECKER.)

HEFELMANN.

Arnold Hiller, Alkarnose, ein neues Nährmittel. Dieses von J. D. RIEDEL-Berlin hergestellte Präparat bildet eine braune, zähe M. von brotähnlichem Geschmacke, die sich im W. mit Opaleszenz auflöst. Seine Zus. ist folgende:

II. 1.

9

Verdautes Eiweiss (Albumosen) aus Fleisch	14,0%,
„ „ „ „ Brot u. Gemüse	9,8,,
Extraktivstoffe u. Salze des Fleisches (Brühe)	2,3,,
„Verdaute Kohlehydrate“ (Maltose, Dextrin)	67,1,,
Salze: NaCl, kohlens., schwefels., phosphors. u. pflanzens. Alkalien u. Erden, Spuren Fe	6,8,,

(Z. f. Krankenpf. 1897. No. 3 u. 4; Apoth.-Ztg. 12. 355; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 12. 159.) PROSKAUER.

C. Umney, Handelssorten von Fenchel. Das aus den verschiedenen Sorten Fenchel gewonnene äth. Öl differiert in seinen Eigenschaften sehr wesentlich, wie folgende Zus. zeigt:

	Anisöl	Französ. Fenchöl	Persisches	Indisches
		I. II.		
D.	0,983	0,976 0,980	0,977	0,968
Drehung (100 mm Rohr)	—1°	+16° +16,5°	+14°	+21°
F. nach Erstarrung	15,5°	12,5° 11,7°	11,2°	8,2°
Fenchon %	—	— —	3,4	6,7

	Japanisches	Deutsches	Galizisches	Russisches
			I. II.	
D.	0,975	0,974	0,966 0,965	0,967
Drehung (100 mm Rohr)	+15,5°	+22°	+22° +20°	+23°
F. nach Erstarrung	10,0°	6,1°	4,0° 6,2°	4,4°
Fenchon %	10,2°	22,5	19,3 18,1	18,2

D. hängt vom Anetholgehalte ab, dessen D. 0,975, (Fenchon D. 0,945) beträgt. Das optische Verhalten steht in Beziehung zu dem Terpengehalte. Anethol ist optisch inaktiv, Fenchol dreht stark rechts. (Pharm. J. [4] 1897. No. 1394; Apoth.-Ztg. 1897. 288; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 12. 199—201.) PROSKAUER.

R. Sendtner, Geheimmittel zur Verbesserung des Kaffees. Als solches wurde Tannin empfohlen, das am Schluss der Röstung zugesetzt werden soll. Angeblich wird dadurch ein bedeutend reiner schmeckender und bis zu 25% stärkerer Kaffee erzielt. Vf. bezeichnet eine solche Manipulation als Nahrungsmittelfälschung. (Forsch.-Ber. über Nahrungsm. u. ihre Bez. zur Hyg. etc. 4. 302—3. [2/8.* 1897. Landshut.] München. Kgl. Unters.-Anst.) HEFELMANN.

Robin, Fälschungen von Wein. Der Artikel behandelt eine forensische Entscheidung bezüglich einer in Kognak vorgekommenen Weinfälschung, die durch Vermischen von 59% natürlichem Wein mit 38% W. u. 3% A., vorgenommen worden war. (Rev. intern. falsific. 10. 183—85. Nov. n. Dezember 1897.) PROSKAUER.

Cotton, Fälschung der Milch mit Zuckerwasser. Es handelt sich hier um eine entrahmte Milch, der so viel Zuckerwasser zugesetzt war, daß ihre D. derjenigen der normalen Milch gleich kam. Man kann derartige Verfälschungen durch die Gärprobe nachweisen, da die Laktose sich ohne Entw. von CO₂ in Milchs. umwandelt, wogegen die Saccharose CO₂ entwickelt. Vf. empfiehlt auch zum Nachweis das Verhalten des Ammoniummolybdats in saurer Leg. (HCl). Die verfälschte Milch nimmt bei 80° eine blaue Farbe an, dagegen verändert sich die reine Milch oder eine Laktoselsg. nicht. Erwärmt man zum Kochen, so ist zwar in beiden Milchproben eine Bläuung vorhanden, dieselbe ist aber bei der reinen Milch geringer als bei der Saccharose enthaltenden. (Rev. intern. falsific. 10. 186.) PROSKAUER.

Ambühl, In der Schweiz beobachtete Fälschungen. Auszug aus dem Nahrungsmittelprüfungsbericht im Canton St. Gallen i. J. 1896. Von den 4099 unters. Proben waren fast 15% verfälscht. Milch war in bekannter Weise verfälscht. — Butter. Hier wurde Margarine als Butter verkauft, bezw. Verfälschungen letzterer mit Margarine beobachtet. — Unter den Fetten waren viele ranzig und ein großer Teil derselben aus Nierenfett bereitet, dessen Versendung im Oberland üblich ist. — Käse. Zwei neue in Berschis bei Wallenstadt hergestellte Käsesorten: „Sarganser Zieger“ (I) und „Glarner Zieger“ (II), hatten folgende Zus.:

	W.	Proteinstoffe	Fett	Asche (Salz)
I.	30,12%	49,25%	9,26%	11,13%
II.	29,36 „	48,72 „	10,00 „	10,57 „

Gewürze. Pfefferpulver, das aus München stammte, enthielt 91% Kochsalz und 9% eines Gemenges von schwarzem Pfeffer, Paprika und Macis. Zimmt enthielt 13,74% Asche, darunter 8% Fe_2O_3 . — Honig. Ein aus der Havanna stammender Honig enthielt mehr als 20% W., Fragmente von carbonisiertem Holz und Embryonen von Bienen. Eine Probe „Buchweizen-Honig“ war von charakteristischem, wenig angenehmem Geschmack und von kaffeebrauner Farbe; sie besaß in Lsg. 1:2 eine D. 1,1226, enthielt 77,32% invert. Zucker, 0,76% Rohrzucker, 18,8% W. — Weine. Von 919 Proben waren 186 verfälscht, darunter 90% alkoholisiert und verdünnt. Sonst bietet der Bericht nichts Erwähnenswertes. (Ref. intern. falsific. 10. 186—96. Nov. u. Dez. 1897.)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

R. Sendtner, Haarfärbemittel. H. ERDMANN empfahl 1895 p-Amidophenol als Haarfärbemittel, dieses, sowie p-Phenylendiamin und Diamidophenol (Amidol) zum Färben von Pelzwerk. Unter dem Phantasienamen „Chenies Haarfarbe Fo“ wird nun ein Mittel zum Färben von Menschenhaar verkauft, das 2% des giftigen, Ekzem und Haarausfall verursachenden p-Phenylendiamins enthält. Als Haarfärbemittel werden auch vielfach Ag-Salze verwendet, die mit Ausnahme von AgCl nach der Kgl. Bayr. Verordnung vom 16. Juni 1895 als Gifte zu erachten, im 1887er Reichs-Farben-gesetz jedoch nicht verboten sind. (Forsch.-Ber. über Lebensmittel und ihre Beziehungen z. Hygiene etc. 4. 301—2. November [2/8.* Landshut] 1897. München. Kgl. Unters.-Anst.)

HEFELMANN.

Adrian und Trillat, Über das Calciumphosphoglycerinat. Vf. haben die Reinheit des im Handel erschienenen Calciumphosphoglycerinats untersucht, die Art der Verunreinigungen desselben, seine Löslichkeit, und schließlich geben sie die Mittel an, um dasselbe zu reinigen. Sowohl der Gehalt der in den Handel gebrachten Präparate an CaO , wie an P_2O_5 wechselt innerhalb weiter Grenzen, für den ersten Fall zwischen 19,5—24,5 g, für P_2O_5 zwischen 26—33% auf bei 100° getrocknete Substanz bezogen. Auch die Löslichkeit der Handelspräparate variiert sehr, und zwar bei 25° zwischen 4,05—7,6% pro 100 W., die Rk. derselben gegen Lackmus war bald sauer, bald alkal., bald neutral; die sauer reagierenden Präparate waren die am meisten in W. l. — Die Handelsglycerinate hinterließen beim Lösen in W. einen unl. Rückstand, der 0,1—7,5% betrug und hauptsächlich aus Calciumphosphat und -sulfat bestand. Mit der 10fachen Menge absol. A. gekocht, hinterbleibt nach dem Verdunsten ein Rückstand, der je nach der Anzahl der Auskochungen des unl. gebliebenen Antheiles größer wird und bald aus Glycerin, bald aus einer Mischung letzteren mit Phosphors. besteht. Das Glycerin war in besonders reichlicher Menge aus den Präpa-

raten gewonnen worden, die gegen Lackmus neutral reagierten, wogegen die sauer reagierenden Calciumphosphoglycerinate P_2O_5 an A. abgegeben hatten. Ähnlich war das Ergebnis bei Behandlung der Salze mit A. in der Kälte. — Die gesättigte wss. Lsg. des Calciumphosphoglycerinats läßt schon bei wenig erhöhter Temperatur einen Teil des Salzes fallen. Die Fällung beginnt bei 32° , wird bei 40° sehr reichlich und ist bei 100° vollendet. Diese Eigenschaft dient zur Reinigung des Salzes, indem man hierdurch sowohl das freie Glycerin, als auch die freie Glycerinphosphors. und Phosphors. nach einander entfernen kann. (Forts. folgt.) (J. Pharm. Chim. [6] 6. 433 bis 438. 15/11.* [3/11.] 1897. Ges. f. Pharm.) PROSKAUER.

Élie Metchnikoff, *Einfluß des Organismus auf die Toxine*. Vf. zeigt durch biologische Verss., daß die niederen Pflanzen, wie Bakterien und Pilze, die Toxine zerstören und sie in Impfstoff (Vaccine) umbilden können, ohne dabei Antitoxine zu erzeugen. Die wirbellosen Tiere sind nicht fähig, tetanisches Antitoxin zu bilden, wenigstens nicht in irgend welcher nennenswerten Menge. Diese Antitoxinbildung beginnt bei den Tieren erst von der Spezies der Eidechsen und ist hier entwickelter, als bei den höher entwickelten Wesen. Chemisches über die Toxine enthält die Arbeit nicht. (Ann. Inst. Pasteur 11. 801—9. Nov. 1897.) PROSKAUER.

C. Wehrmann, *Untersuchungen über die toxischen und antitoxischen Eigenschaften des Blutes und der Galle der Schlangen und Vipern*. Auch in dieser Arbeit handelt es sich nur um biologische Fragen. Die toxische Substanz des Serums von giftigen Schlangen ist ein albuminoider Körper, den Mosso *Ichtyotoxin* genannt hat. Das Serum der Viper fand Vf. dreimal weniger giftig als dasjenige der Schlange. Chemische Eigenschaften der toxischen und antitoxischen Körper sind nicht aufgeführt, ebensowenig sind Isolierungen derselben versucht worden. (Ann. Inst. Pasteur 11. 810—28. Moskau.) PROSKAUER.

Reynoldo Durrant, *Untersuchung von Insektenpulver des Handels*. Die Verfälschung der Insektenpulver geschieht durch Quassia-, Aloe-, Sennespulver, Gänseblümchen, Gelbholz, Safran und Chromgelb. Die Ggw. von Quassia, Gelbholz und Safran läßt sich mkr. leicht konstatieren; das ungarische Gänseblümchen vermehrt den Aschengehalt des Insektenpulvers. — Der Wert des letzteren hängt von dem Gehalte an flüchtigem Öle und der Harzs. ab. Ein gutes Pulver muß ein Sieb von 80 Maschen auf dem Quadratzoll passieren können, 5,25% flüchtige Öl- u. Harzs. besitzen und möglichst chlorophyllfrei sein. Der äth. Auszug soll eine rein gelbe Farbe besitzen; in dem nach Verdunsten des Ä. verbleibenden Rückstand läßt sich der fremde Farbstoff bisweilen feststellen. (Rev. intern. falsific. 10. 198—99. Nov. u. Dez. 1897.) PROSKAUER.

H. Vogel, *Die malaischen Pfeilgifte*. Vf. referiert über das von KUKENTHAL aus einem Kayansdorf, Long mari, im Rudschanat Sarawak (Nord-Borneo) mitgebrachte Pfeilgift, dessen chem. Eigenschaften in den Abhandlungen der SENKENBERG'schen naturf. Ges. in Frankfurt a/M. (22.) veröffentlicht worden sind. Nach den von LEUBUSCHER und KNORR in Jena ausgeführten Unterss. gehört dieses Pfeilgift nicht den Glykosiden an. Dasselbe zeigt unterm Mikroskop neben einer schwärzlichen, strukturlosen Substanz die Ggw. einer anscheinend von dieser verschiedenen amorphen gelblichen M., sowie einzelne Fetttropfchen. FEHLING'sche Lsg. wurde von der Lsg. des Giftes nicht reduziert; Ä. nimmt aus der alkal. Lsg. geringe Mengen einer Substanz auf, die stark riecht und anscheinend aus Fettstoffen besteht. Die äth. Lsg. ist N-frei; aus der wss. Lsg. fallen HCl , HNO_3 und $HgCl_2$ Flocken. Die mit Alkaloidfällungsmitteln eintretenden Ndd. lassen auf die Anwesenheit eines Al-

kaloide in dem Pfeilgifte schliessen. Die Substanz ist, wie Tierverss. zeigten, ein Herzgift, wie Digitalis und Strophanthus. (Apoth.-Ztg. 12. 781–82. 27/11. 1897.)

PROSKAUER.

A. Eichengrün, Über das Protargol. Die Behauptung von LÖW (C. 97. II. 1038), daß er Körper wie das Protargol (C. 97. II. 978) schon früher dargestellt hätte, ist irrtümlich. Das Protargol ist im Gegensatz zu den LÖW'schen Prodd. eine in W. ll., Eiweiß nicht fällende Verb., in der Ag fest gebunden ist. (Chem.-Ztg. 21. 940. 10/11. 1897.)

V. SODEN.

Carl Arnold, Beiträge zum Jodvasogenstreit. Die Angriffe von AUFRECHT und von v. BOLTENSTEIN (Pharm. Ztg. 42. 638. 682; C. 97. II. 977. 979) werden ausführlich widerlegt. AUFRECHT hat die vom Vf. empfohlene Jodbestimmungsmethode der Jodvasogene mit Soda und Salpeter (Pharm. Ztg. 42. 616; C. 97. II. 977) nicht einmal an Jodvasogenen geprüft. Zum Beweise der Brauchbarkeit dieser Methode und zur Beurteilung der Jodvasogene von KLEVER einerseits und von PEARSON andererseits dienen folgende Analysen:

	Soda-Salpeter- methode	Natron-Kalk- methode
Jodvasogene KLEVER, 10 ⁰ /ig. { I. . . .	10,4 ⁰ / J	10,6 ⁰ / J
II. . . .	9,9 „ „	10,1 „ „
III. . . .	10,7 „ „	10,9 „ „
Jodvasogene PEARSON, 10 ⁰ /ig.	1,45 ⁰ / J	1,54 ⁰ / J

In den nicht emulgierbaren sogen. 10⁰/ig. Jodvasogenen von PEARSON kann man sofort oder nach einigem Stehen einen dicken, braunen Bodensatz konstatieren, während an den Gefäßwandungen zum Teil gelbe oder braune Abscheidungen zu bemerken sind. Die Analyse dieses braunen Bodensatzes ergab in einem Falle einen Gehalt von 35,7⁰/ Jod. Es geht hieraus hervor, daß PEARSON keine brauchbare Jodvasogene machen kann. Die KLEVER'schen Prodd. sind dagegen klar und ohne Bodensatz. (Pharm. Ztg. 42. 810–11. 27/11. 1897. Hannover.)

V. SODEN.

Neue Arzneimittel. Aseptol. Mit diesem Namen wurde bisher eine 33⁰/ig. Leg. von o-Phenolsulfons. bezeichnet. Neuerdings ist derselbe Name auch für ein anderes Präparat gewählt worden, welches aus 0,25–10 Tln. oxychinolinschwefels. Kali, 0,5–10 Tln. Seife, auf 1000 Teile W. gel., besteht. Es werden außerdem noch aromatische Substanzen wie Terpinol, ferner Glycerin u. A. zugesetzt. — *Menthoxol Camphoroxol, Naphtoxol* (Chem. Fabrik C. RASPE, Weissensee) sind Wundantiseptica, welche hauptsächlich aus einer 3⁰/ig. Wasserstoffsuperoxydlsg. bestehen; sie enthalten außerdem 1⁰/ Menthol, 1⁰/ Campher oder 2⁰/ Naphtol, 38⁰/ A. Diese Fl. töten Milzbrandsporen in 3 Stdn. — *Captolspiritus* (vgl. S. 980) enthält Captol, Chloralhydrat und Weins. je 1 g, Ricinusöl 0,5 g, 65⁰/ig. A. 100 g, ferner noch geringe Mengen Parfüm. (Pharm. Ztg. 42. 770. 10/11. 1897.)

V. SODEN.

Neue Arzneimittel. Salitannol, C₁₄H₁₀O₇, entsteht durch Kondensation von Salicyls. u. Gallusa. bei Ggw. von POCl₃, weißes, amorphes Pulver, unl. in W., Ä., Chlf., Bzl., swl. in A., F. 210° (Zers.). Wird aus alkal. Legg. durch SS. gefällt. (DRP. 94 281). — *Validol* ist Menthylvalerianat, bezw. eine Leg. von Menthol in Menthylvalerianat (ZIMMER & Co., Frankfurt). — *Wismutoxyjodidpyrogallat*, Antisepticum, entstanden durch Digerieren molekularer Mengen von Wismutoxyjodid u. Pyrogallol oder durch Fälln einer Leg. von Jodsalzen und Pyrogallol mit einer

essigs. Lag. von Wismutnitrat. Feines, gelbrotes, beständiges Pulver, unl. in W. und den üblichen Lösungsmitteln (HOFFMANN, LA ROCHE & Co., DRP. 94 287). — *Ferripepton*, Mittel gegen Bleichsucht etc., neutrale, tiefrotbraune Fl., D¹⁶. 1,207, enthält Trockensubstanz 14%, W. 86%, Stickstoffsubstanz 7,2%, Mineralsalze 6,5%, Fe 4%. Klar mischbar mit A. Durch Minerals. oder konz. NaCl-Lag. wird das Ferripepton gefällt (E. KUNZE in Serkowitz). (Pharm. Ztg. 42. 787—88. 17/11. 1897.)
v. SODEN.

Neue Arzneimittel. *Jodocrol* ist *Carvacroljodid*, welches von COHN als Jodoformersatz empfohlen wird. Es ist l. in Ä., Chlf., CS₂, Bzl., äth. und fetten Ölen, geruchlos und fünfmal so schwer wie Jodoform. — *Milchsomatose* (BAYER & Co.) ist ein der Fleischsomatose ähnliches Präparat aus dem Casein der Milch mit einem Zusatz von 5% Tannin. — *Tannon* (BAYER & Co.), ein Kondensationsprod. von Tannin und Urotropin, von SCHREIBER gegen Darmkatarrh etc. empfohlen. Es ist ein hellbraunes, geschmackloses, etwas hygroskopisches Pulver, swl. in W., verd. SS., A., Ä., langsam l. in verd. Alkalien. Es enthält 87% Tannin und 13% Urotropin und wird im Organismus gespalten und resorbiert. — *Ursal* (C. ERDMANN, Leipzig-Lindenau), Verb. von Harnstoff mit Salicyla., Mittel gegen gichtartige und rheumatische Leiden. (Pharm. Ztg. 42. 828. 4/12. 1897.)
v. SODEN.

Aufrecht, Untersuchung neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel der Krankenpflege. — *Antidiabeticum* (*Glykosolvol*), von LINDNER in Dresden, angeblich nach dem (längst erloschenen) DRP. 13088 dargestellt. Soll durch gegenseitige Einw. von Oxypropions. auf Pepton und einer Theobrominverb. auf das Zymogen des Trypsins entstehen. Enthält hauptsächlich Weizenmehl (ca. 82%), S, Milchzucker, Sennesblätterpulver und Fenchelpulver. — *Hypezerose*, Mittel gegen Migräne etc. von KREPLIN in Lehrte. Enthält 32—35% A. und 65—68% W., mit etwas Karamel gefärbt. (Pharm. Ztg. 42. 828—29. 4/12. 1897. Berlin, Chem. bakteriol. Inst.) v. SODEN.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. de Schulten, Künstliche Darstellung des Phosgenits und des Bromphosgenits bei gewöhnlicher Temperatur. Zu 1,5 l einer in der Kälte gesättigten Lag. von Bleichlorid wurde 1 l frisch gekochten W.'s gesetzt und ein CO₂-Strom über die Fl. geleitet. Nach 24 Stunden bildeten sich zumeist auf der Oberfläche schwimmende Krystalle von Phosgenit, welche rasch mit k. W., dann mit A. u. Ä. ausgewaschen wurden. Die unter I. angegebene Zus. entspricht der Formel PbCO₃, PbCl₂. D¹⁵. der in W. rasch trüb werdenden Krystalle 6,134. Durchsichtige, stark lichtbrechende quadratische Pyramiden {111} u. Säulen {110}, {100} mit der Basis {001}, unter welchen Flächen {111} bei den schwimmenden Krystallen und {001} bei denjenigen des Bodensatzes vorwaltet. Die nach der Basis gestreckten Individuen erreichen 0,16 mm Durchmesser. Optisch einaxig, positiv. — Bromphosgenit wurde durch Substitution des Bleichlorids durch das äquivalente Bromid erhalten, im übrigen war die Darst. dieselbe, wie beim Phosgenit. Infolge beginnender Reduktion laufen die Krystalle nach kurzer Zeit schwarz an. Die Zus. unter II. entspricht gut der Formel PbCO₃, PbBr₂. D¹⁵. 6,550. Die Bromphosgenitkrystalle entsprechen in ihrem allgemeinen Habitus, sowie in kristallographischer und optischer Hinsicht denjenigen der isomorphen Cl-Verb. — Versuche, Jodphosgenit nach dem soeben beschriebenen Verfahren darzustellen, verliefen resultatlos.

	Pb	Cl	Br	CO ₂	O (a. d. Diff.)
1.	75,97	13,03	—	8,21	2,79
2.	65,21	—	25,53	6,65	2,61.

(Bull. Soc. franc. Minéral. 20. 191—93. 16/11. 1897.)

HAZARD.

A. de Schulten, Gleichzeitige künstliche Darstellung von Laurionit, Phosgenit und Cerussit. Eine Lsg. von 20 g neutralen Bleiacetats in 1 l W. wurde mit einer solchen von 2 g Chlornatrium vereinigt und in einen geräumigen Kolben abfiltriert. Kurz nach dem Leiten eines CO₂-Stromes über den Flüssigkeitsspiegel schieden sich an den Gefäßwandungen und der Flüssigkeitsoberfläche glänzende Krystalle von Laurionit ab, zu denen sich nach einiger Zeit solche von Phosgenit gesellten. Nach längerem Einleiten verschwanden die vom Kohlensäurestrom besonders betroffenen Laurionitkrystalle, und es erschienen Kryställchen von Cerussit, welche auf den Phosgeniten aufsaßen, und auf deren Kosten zu wachsen schienen. Direkte Vers. bestätigten, daß unter der Einw. von CO₂ bei Gegenwart von W. Laurionit sich in Phosgenit umwandelt u. daß dieser wiederum durch Cerussit verdrängt wird. (Bull. Soc. franc. Minéral. 20. 194—95. 16/11. 1897.) HAZARD.

A. de Schulten, Darstellung krystallisierter Carbonate von Kadmium und Mangan (künstlicher Dialogit). Kadmiumcarbonat wurde auf folgende Weise dargestellt: Zusatz von Ammoniumcarbonat im Überschufs zu einer Lsg. von Kadmiumchlorid von mittlerer Konzentration, sowie von Ammoniak zur Auflösung des gebildeten Nd. Starkes Verdünnen mit W. u. Erwärmen auf dem Wasserbade. Die in dem Maße, wie der Ammoniak entweicht, sich abscheidenden, 0,1—0,2 mm langen, einfachen Rhomboeder hatten die unter 1. angegebene Zus. Bei Rotglut bildet sich schwarzes Kadmiumoxyd unter Erhaltung der Krystallumrisse.

Reiner, krystallisierter Manganspat wurde durch Eindampfen einer Lsg. von Mangancarbonat, welches zuvor durch kohlensäurehaltiges W. niedergeschlagen worden war, dargestellt. Allzulanges Erhitzen ist wegen der eintretenden Oxydation der winzigen Krystalle zu vermeiden. Zus. 2. Verd. SS. greifen das Salz nur langsam an. Bei Rotglut und Luftzutritt wandelt sich das Carbonat in Oxyduloxyd unter Beibehaltung der äußeren Umrisse um. Durchsichtige, glänzende, fast farblose Rhomboeder.

	OdO	MnO	CO ₂	Summe	D ¹⁴ .
1.	74,51	—	25,10	99,61	4,960
2.	—	61,56	37,82	99,38	3,65.

(Bull. Soc. franc. Minéral. 20. 195—98. 16/11. 1897.)

HAZARD.

K. Schmutz, Experimentelle Beiträge zur Petrogenie. (Mit einer Tafel.) Die vom Vf. durchgeführten Schmelzoperationen fanden in einem Fourquignon-Leclerq-Ofen statt. Die Substanz wurde dabei meist in Platindüten, seltener in einem Rosetiegel untergebracht. Das erhitzende Gasgemenge wurde durch Luft einströmung mittels eines Wasserstrahlgebläses und Leuchtgas erzeugt. Die angewandten Temperaturen schwanken zwischen 700 u. 1460°. Die Temperatur wurde mit Anwendung der Tabelle von PLATTNER-KERL durch Ermittlung des Abschmelzens von Metallplättchen u. -drähten gemessen. Zur Vermeidung glasiger BB. wurden die Rosetiegel, bezw. Platindüten nicht zu tief in die Flamme getaucht, ferner wurde die Abkühlung so geregelt, daß der Zustand der Viscosität möglichst lange erhalten blieb und die Abkühlung von da bis zur Erstarrung thunlichst langsam fortschritt. Als Flussmittel gelangten zur Verwendung: Chlormagnesium, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chloraluminium, Fluornatrium, Fluorkalium, Kieselfluorkalium, wolframsaures Kali. Die Schmelzen wurden gepulvert oder ungepulvert ausgewaschen, die Mineralien mit Hilfe der optischen u. mikrochemischen Methoden bestimmt. Da detaillierte Angaben über den Gang der Vers. hier nicht gemacht werden können, seien bloß die Resultate kurz angegeben: Die an basischen u. sauren Eruptivgesteinen angestellten Versuchsreihen zeigen, daß die Konstituenten nicht nur von der Natur des Magmas abhängen, sondern daß auch Dämpfe, ferner fluor-, chlor-, wolfram-, phosphorhaltige Substanzen dabei einen wesentlichen Anteil haben, indem diese entweder den Schmelzpunkt er-

niedrigen oder als Krystallisationsvermittler dienen oder auch teilweise direkt zur B. von Mineralien Einfluß ausüben (Fluoride verursachen Glimmerbildung, sowie eine andere Konstitution der Feldspäte). Der Einwand, daß die Natur nicht mit derartigen Mitteln in so großem quantitativen Verhältnis arbeitet, wird dadurch hinfällig, daß derselben beliebig viel Zeit zur Verfügung steht, während der gleiche Prozeß im Laboratorium in wenigen Stunden durchgeführt werden muß. Aus den Vers. hat sich ergeben, daß, was Schmelzmittel anlangt, die Chlorverbb. (Chlor-natrium, -calcium u. -magnesium) den Schmelzpunkt bedeutend erniedrigen, ziemlich indifferent sind (insbesondere Chlornatrium), jedoch sehr leicht eine B. von Glasbasis bewirken. Die Fluoride verursachen leichtes Schmelzen des Gesteinspulvers, sind aber nicht als indifferent zu bezeichnen, indem sie, wie erwähnt, Glimmerbildung u. bei den Feldspaten Konstitutionsänderung herbeiführen. Am besten von allen Schmelzmitteln hat sich sowohl bei basischen wie sauren Gesteinen das wolframsaure Kali bewährt. Bei sehr basischen Gesteinen ist ein Umschmelzen auch ohne Schmelzmittel zu erreichen, nicht aber bei sauren, u. namentlich sind solche zur Erforschung der jeweiligen Änderungen der Schmelzen unbedingt erforderlich. (Jahrb. f. Mineral. 1897. II. 124—54. Graz. Mineralogisches Institut.) HAZARD.

A. Sauer, Über einige neue Mineralien und Gesteine aus dem mittleren Schwarzwalde. 1. Orthitführende Gneisse sind weit verbreitet im ganzen Kinziggebiet bis in den südlichen Schwarzwald. Das Mineral begleitet die glimmerreichen, körnig-schuppigen Abänderungen der gesamten Schapbachgneisse, hat pechglänzendes Aussehen u. weist auf den mit einem roten Saum versehenen Durchschnitten flachmuscheligen Bruch auf. — 2. Orthitführende Amphibolite erscheinen teils als gewöhnliche Plagioklasamphibolite mit accessorischem Orthit (Heubachthal bei Schiltach), teils äußerst dicht, splitterig brechend, Orthite als einzige mit bloßem Auge erkennbare Gemengteile in der dichten an Amphibol, Biotit u. Pleonast reichen Grundmasse führend (Dohlenbach am Elmlisberg bei Sulzbach). — 3. Als Bronzitamphibolit können Bruchstücke im Gehängeschutt an der Prallstelle der Kinzig nördlich von Schenkenzell bezeichnet werden, indem sie neben zweierlei Hornblenden sehr frischen Plagioklas und reichlichen Bronzit führen. — 4. Gedritamphibolit darf eine bisher noch nicht bekannt gewordene Mineralkombination genannt werden, welche im Erlench zwischen Sulzbächle u. Heubachthal ansteht u. in einer licht grüngrauen M. von Plagioklas, Quarz und reichlichem Pleonast Ansammlungen von dunklerem Gedrit (bez. Anthophyllit) erkennen läßt. — Die Schiefereneinschlüsse der Eruptivgesteine weisen häufig für die Kontaktmetamorphose charakteristische seltene Gemengteile auf, so führen die Fragmente im Granitporphyr von Schenkenzell stellenweise Granat und Pleonast, bez. Hercynit, andere in einer weißlichen sericitähnlichen M. erbsengroße Körner von blauem Korund (Teufelsküche bei Schenkenzell). — Auf den Kluftflächen gewisser dunkelgefärbter, biotitreicher und hornblendeführender Schapbachgneisse fand sich Laumontit (Heubachthal), begleitet von Prehnit. Endlich wurde auf den Halden der Grube „Hülfe Gottes“ bei Wittichen, auf dem Silberberge und einem Barytgänge am Ostrande des Regeleskopfes polysynthetisch verzwilligter Baryt beobachtet. (Bericht über die 28. Versammlung des oberrheinischen geologischen Vereins. Stuttgart 1895. 40—43; Z. Krystall. 29. 157—58. 1897. Ref. GRÜNLING.)

HAZARD.

R. Canaval, Die Erzvorkommen im Plattach und auf der Assam-Alm bei Greifenburg in Kärnten und die sie begleitenden Porphyrgesteine. Im 16. und Anfang des 17. Jahrhunderts ging auf den Gängen ein nicht unbedeutender Bergbau auf Edelmetalle um, heute kann man nur an Haldenstücken die mineralogischen Verhältnisse studieren. Die Lagerstätten setzen in Granatglimmerschiefern auf. Pyrit, Kupfer- und Arsenkies, vielleicht auch etwas Fahlerz machen neben Quarz die Gangfüllung

aus. Zwei Haldenproben vom Plattach ergaben, 20 bez. 15 g Au und 150, bez. 190 g Ag pro 1000 kg. Das Erzvorkommen wird in genetische Beziehung zu einem aus Quarz, Plagioklas, Glimmer und Granat bestehenden und etwa als Tonalitporphyrit zu bezeichnenden Gestein gebracht. Dieses Gestein wird von Gangquarz durchsetzt, welcher mit der Gesteinsmasse durch Übergänge verknüpft ist und also während der Verfestigung des Gesteins gebildeten Primärtrümmern gleicht. Vf. nimmt an, daß der Granatglimmerschiefer von Spalten durchzogen war, von denen die weiteren durch das Eruptivgestein erfüllt wurden, während die engeren durch Absätze von Thermalwässern, „welche bei keiner Eruption fehlen,“ ausheilten. Die Erzgänge könnten hier also in der Teufe in Porphyritgänge übergehen. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien. 45. 103. 1895; Z. Krystall. 29. 168—69. Ref. BERGEAT.) HAZARD.

Charles F. Mabery, *Vorläufige Mitteilung über die Zusammensetzung von kalifornischem Petroleum*. Es wurde Rohpetroleum von Ventura County der fraktionierten Dest. unterworfen, wobei Fraktionen von unter 150 bis über 300° und D²⁰. 0,7269—0,9071 erhalten wurden. Die Fraktionen bestanden wahrscheinlich größtenteils aus Naphtenen C_nH_{2n}. Insbesondere scheinen Oktonaphten und Dekanaphten vorhanden zu sein. Daneben sind auch Bzl., Toluol und Xylol in dem Petroleum enthalten. In dem Rohpetroleum von Fresno County sind Fraktionen von 150 bis 300° enthalten, deren D. zwischen 0,7829 und 0,9356 variiert. (Amer. Chem. J. 19. 796—804. Nov. 1897. Case School. of Applied Science.) BODLÄNDER.

K. W. Charitschkoff, *Kann das Vorkommen von Stickstoff im Erdöl als unmöglicher Beweis für dessen Abstammung aus organischen Stoffen dienen?* (vgl. 97. II. 213). Vf. verneint diese Frage, da man N nicht in allen Naphtasorten nachweisen können. Auch der Nachweis von kleinen Mengen N in allen Erdölen würde die Frage nicht bejahen. Das Vorkommen von N in der Naphta setzt Bedingungen voraus, unter denen dieses Element chemisch direkt fixiert werden kann, wenn Vf.'s Annahme der anorganischen ErdölAbstammung richtig ist. Die neuere Stickstoffchemie, welche in dieser Richtung noch lange nicht abgeschlossen ist, hat an einer Reihe von Fällen gelehrt, daß N sich mit den verschiedensten Stoffen direct verbinden kann. In allen Verbrennungsprozessen, welche sich zwischen O und oxydierbaren Körpern bei Ggw. von N abspielen, nimmt letzterer derart Anteil, daß in den resultierenden Verbrennungsprodd. ein kleiner Teil N-haltig ist. Solche kleine Mengen N finden sich auch in der Naphta vor, und können dieselben daher sehr wohl das Resultat einer Nebenrk. im anorganischen Naphtabildungsprozefs sein. Solche Nebenrkk. müssen immer dann stattfinden, wenn unter den aufeinander einwirkenden Körpern sich freier oder im Meerwasser gel. N vorfindet. Hierin liegt nichts Unmögliches, wenn man, wie Vf., die Naphta als ein sich wahrscheinlich in nicht tiefen unterirdischen Sphären bildendes Fossil betrachtet. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 4. 289—90. 5/11. [16/10.] 1897. Grosni.) V. SODEN.

M. Greshoff, *Neue Analyse des Wassers der heiligen Quelle in Mekka*. Vf. hat Wasser aus der berühmten Quelle Zemzem in Mekka analysiert und die von VAN ROMBURGH 1886 ermittelten Zahlen (Rec. trav. chim. Pays-Bas 5. 265) bestätigt gefunden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 1. 354—55. 1/12. 1897.) ROTH.

Analytische Chemie.

V. Goldschmidt, *Glastafel für Lötrohrproben*. Bei der Färbung der Glasflüsse von Borax und Phosphorsalz durch die Metalloxyde muß unbedingt genau unterschieden werden, welche Färbungen für die einzelnen Metalloxyde dem Boraxglas, u. welche dem Phosphorsalz angehören, ferner welche durch Oxydation, u. welche durch

Reduktion erhalten werden. Da weder Tabellen, noch farbige Tafeln hinreichende Sicherheit gegen Verwechslungen gewähren, hat Vf. eine Tafel aus verschiedenen gefärbten Gläsern zusammengestellt, deren einzelne Felder sofort durch den einfachen Farbenvergleich die Diagnosen sicher stellen. Diese schräg aufstellbare Tafel ist bei P. Stoß, Mechanikus in Heidelberg, Jubiläumsplatz 70, zum Preis von 20 M. käuflich. (Z. Krystall. 29. 33—37. Heidelberg.) HAZARD.

E. Prior, *Über H. Tornö's spektrometrisch-arömetrische Bieranalyse mit Hilfe des Differentialprismas von W. Hallwachs*. Tornö hat zur refraktometrisch-arömetr. Bieranalyse ein neues Refraktometer angegeben (wird in einer der nächsten Nummern beschrieben), bei dem zur Bestimmung der Lichtbrechungsverhältnisse von Fll. das von W. HALLWACHS begründete Differentialverf. mit streifender Inzidenz Anwendung findet u. das mit bequemer Ausführung einen außerordentlich hohen Grad von Genauigkeit verbindet. Bei Ausführung des Verf. bestimmt man 1. D.^{17,5} des zuvor entkohlensäurten Bieres mittels feiner Arömeter bis 0,0001, und 2. den doppelten Brechungswinkel bei 17,5° im Refraktometer. — Kritische Prüfungen Vfs. ergaben, daß bei den Extraktbestimmungen das Spektrometer etwas zu niedrige Werte liefert (Maximaldifferenz 0,11%), bei den A.-Bestimmungen war die größte Differenz +0,17 gegenüber den in Bayern üblichen Verff., im Mittel betrug die Differenzen 0,062% für Extrakt und 0,77% für A. Das Verf. ist zur schnellen Betriebskontrolle sehr geeignet und würde sich auch für den Nahrungsmittel-Chemiker empfehlen, wenn man die RIBER-TORNÖ'schen Tabellen allgemein acceptierte. Nach letzteren betragen die Abweichungen nur 0,032, bzw. 0,022%. Bezugsquelle: FRANZ SCHMIDT & HÄNSCH, Berlin S. (Preis 265 M mit allem Zubehör). (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 304. 5/11. [2/8. 1897. Landshut.] Nürnberg. Lab. Vfs.) HEFFELM.

M. Dennstedt, *Nachträgliche Bemerkung zur vereinfachten Elementaranalyse* Bei der Bestimmung der Halogene in N-haltigen Substanzen nach dem Verf. des Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1590; C. 97. II. 381) fallen die Zahlen häufig zu hoch aus, weil schwach erhitztes Ag, NO₂ unter B. von Ag-Nitrat oder -Nitrit zu fixieren vermag. Dem Übelstand kann man jedoch leicht dadurch begegnen, daß man die Schiffschen, vor dem Wägen, in der Bunsenflamme bis zum Schmelzen der Silberhalogenide erhitzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2861—62. 13/12. [26/11.] 1897. Chem. Staatslab. Hamburg.) STELZNER.

S. P. L. Sörensen, *Über die Anwendung normalen Natriumoxalats in der Titrieranalyse*. Zum Einstellen der Normalfl. für die Titrieranalyse hat man bisher gewöhnlich abgewogene Mengen reinen, wasserfreien Natriumcarbonats oder kristallisierter Oxals. verwandt. Beide Substanzen können zu Irrtümern Anlaß geben, weil sie sich nicht unverändert lange aufbewahren lassen. Vf. empfiehlt, reines normales Natriumoxalat abzuwägen, welches wasserfrei und nicht hygroskopisch ist und sich bei 125—150° trocknen läßt. Das Natriumoxalat wird dann im Platintiegel durch Erhitzen in Carbonat verwandelt und dies zur Titration benutzt. Bei dem Erhitzen wird etwas Kohle abgeschieden, die entweder durch starkes Glühen entfernt werden kann, oder von der abfiltriert wird, was bei sehr genauen Analysen empfehlenswerter ist. Auch zum Einstellen von Kaliumpermanganat empfiehlt Vf. Natriumoxalat. (Z. anal. Ch. 36. 639—43. Kopenhagen, Chem. Lab. der Polytechnischen Lehranstalt.) POSNER.

A. Hebebrand, *Beitrag zur mikroskopischen Untersuchung von Nahrungs- und Futtermitteln*. Als Aufhellungsverf. empfiehlt Vf. die Behandlung der fein gepulverten Substanz in Sodalg. mit Cl-Gas. Die Gehaltstoffe der Zellen werden gelöst, die Farbstoffe zerstört, während die feineren Gewebsteile in ihren charakteristischen Formen erhalten bleiben und die verholzten Membranen genügend aufgehellt werden.

— **Ausführung:** Eine größere Menge Substanz wird grob gepulvert und gut gemischt, ein Teil des Gemisches etwas feiner gepulvert und von dem erhaltenen gleichmäßigen Pulver dann ein kleiner Teil, der aber eine gute Durchschnittsprobe darstellen muß, so lange in einem eisernen Mörser gestossen, bis alles durch ein $\frac{1}{2}$ mm-Sieb geht. Ölige Stoffe werden vorgängig entfettet. Bei häufiger vorkommenden Unters.-Objekten benutzt man kleine Siebe in Holzrahmen, die immer nur für eine bestimmte Substanz Verwendung finden. Von dem fein gepulverten Material rührt man eine Probe mit W. an und unters. diese u. Mikr.; ein anderer Teil, etwa eine Messerspitze voll, wird in einem Kelchglas mit 10–15 ccm Sodalg. (17 g trockenes Na_2CO_3 zu 100 ccm) vermischt u. in die Mischung Cl eingeleitet. Cl wird aus Chlorkalkwürfeln und verd. HCl in einem von PETERS und ROST in Berlin bezogenen, sehr praktischen App. entwickelt. Ein 5 g-Würfel reicht meist für Chlorierung einer Probe aus. Nach 2–10 Minuten langer Einw., wobei die Fl. alkalisch bleiben muß, wird das Rk.-Prod. mit W. verd., die alkal. Lsg. von den gebleichten Gewebsteilen abgossen, noch zweimal mit W. ausgewaschen oder das Sediment mittels Zentrifuge abgetrennt. — NaOCl-Lsg. nach F. NOLL's Vorschrift oder Cl-W. ergaben schlechte Ergebnisse. — Obiges Verf. liefert sehr deutliche Bilder und eignet sich zur quantitativen Bestimmung fremder Bestandteile, wenn man in das Okular ein Mikronetz einschaltet. Roggenmehl wird viel schneller von Cl, resp. HClO angegriffen als Weizenmehl, so daß es oftmals gelang, quantitative Trennungen in bekannten Gemischen beider Mehle auszuführen; manchmal blieben gleichmäßig richtige Befunde aus. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 306–7. 5/11. 1897. Marburg Amtl. Stelle f. Nahrungsm.-Unters. im Reg.-Bez. Cassel.)

HEFELMANN.

K. B. Lehmann, Die Bestimmung minimaler Schwefelwasserstoffmengen in der Luft. — Methode I. 8 l Luft werden, mit einer Geschwindigkeit von 6 l in 30 Min., mittels Aspirator durch 10 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Jodlg. geleitet. Hinter die Jodlg. ist ein Gefäß mit 10 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Natriumhyposulfitlg. geschaltet, um das durch die Luft mitgerissene J aufzunehmen. Aus der verbrauchten Jodmenge berechnet sich der H_2S -Gehalt der Luft. — Methode II. Durch eine Glasröhre von 30 cm Länge u. 12 mm Weite, in welche ein mit Bleinitratlg. getränkter Filtrierpapierstreifen von 5 cm Länge und 2 cm Breite geschoben ist, wird Luft geleitet (6 l in 30 Min.). Eine Luft, welche in 8 l so viel H_2S enthält, um das Bleipapier blaß gelblichbraun zu färben, enthält ca. 1,4–2 Milliontel Volum H_2S . Tritt eine kräftig braune Farbe ein, so beträgt der H_2S -Gehalt der Luft ca. 3, bei dunkelbrauner Färbung ca. 5, bei schwarzbrauner Färbung 8 und mehr Milliontel Volum H_2S . (Arch. Hyg. 30. 262; Apoth.-Ztg. 12. 750–51. 13/11. 1897.)

V. SODEN.

Daclin, Bestimmung des chloresäuren Kaliums in Pastillen. Die Methode beruht auf der Reduktion des KClO_3 zu KCl durch naszierenden H. Man löst 0,5 g KClO_3 , resp. 15 Stück gepulverte Kaliumchloratpastillen in W. auf, setzt 1,25 g Zinkspäne oder Eisenpulver zu u. läßt ganz langsam 15 ccm 10% ig. H_2SO_4 unter Abkühlung aufießen. Nach beendeter Rk. fällt man das gebildete K_2SO_4 mit einer gesättigten Lsg. von Bariumnitrat und darauf das gel. Zn oder Fe durch Sodalg. u. verd. die Fl. auf 200 ccm. Dieselbe wird mit Essigs. genau neutralisiert u. mit $\frac{1}{10}$ N.- AgNO_3 -Lsg. titriert. Ein etwaiger Gehalt an KCl im KClO_3 ist vorher durch eine direkte Titration mit AgNO_3 zu bestimmen und bei der Berechnung abzuziehen. (Répert. de Pharm. 1897. 397; Pharm. Centr.H. 33. 795. 25/11. 1897.)

V. SODEN.

E. Riegler, Eine neue gasvolumetrische Bestimmung der salpetrigen Säure, wie auch anderer durch Wasserstoffsuperoxyd oxydierbarer Körper. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert salpetrige S. rasch und vollständig nach der Gleichung:



Hieraus läßt sich berechnen, welcher Menge salpetriger S. ein verbrauchtes Vol. Sauerstoff entspricht (1 ccm O bei 0° und 760 mm = 0,0034 g N₂O₃). Man bestimmt nun mit einem Azotometer von KNOP-WAGNER das Vol. Sauerstoff, das ein gewisses Quantum der zu verwendenden, ca. 1%igen H₂O₂-Lsg. mit Kaliumpermanganat und Schwefels. abgibt, und welches doppelt so groß ist als dasjenige, welches H₂O, allein abzugeben vermag. Nun bringt man die auf N₂O₃ zu untersuchende Lsg. in das Entwicklungsgefäß des Azotometers, setzt H₂O₂-Lsg. (Überschufs) und einige Tropfen Schwefels. zu, wartet 5 Minuten und bestimmt nun wie vorher mit Permanganat die Sauerstoffmenge des unverbrauchten H₂O₂. Nach Reduktion der Vol. auf 0° und 760 mm hat man N₂O₃ = $\left(\frac{V-v}{9}\right) \cdot 0,0034$. (Z. anal. Ch. 36. 665—668).

POSNER.

M. Passon, *Noch ein Wort über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen*. Vf. hat früher (Chem.-Ztg. 20. 87; C. 96. I. 724; Z. f. angew. Ch. 1897. 82; C. 97. I. 561) gefunden, daß man bei Bestimmung der Citratlöslichkeit der Thomasmehle an Stelle der unhandlichen WAGNER'schen Lsg. auch mit Citronensäurelsg. allein (welche allerdings zuweilen zu hohe Werte liefert) oder mit einer Lsg. von Monokaliumcitrat gute Resultate erhält. Im letzteren Falle stellten sich nun etwas zu niedrige Werte ein, wenn an Stelle von 5 g Thomasmehl, wie früher, 10 g zur Unters. angewendet wurden. Dieses kam daher, daß das verwendete Monokaliumcitrat Dikaliumcitrat enthielt. Die Ggw. von zuviel Alkali drückt nämlich, auch wenn sonst die Gesamtsäuretität der angewendeten Citratlsg. bei der Analyse die richtige ist, die analytischen Resultate herab. Während so z. B. mit Citronensäurelsg. (14 g auf 1 l) allein bei gewissen Thomasmehlen höhere Befunde als nach WAGNER's Methode erhalten wurden, konnten sofort die richtigen Werte erhalten werden, wenn der Citronensäurelsg. 30 g Trikaliumcitrat auf 1 l zugesetzt worden waren. Letztere Lsg. dürfte daher an Stelle der WAGNER'schen zur Analyse geeignet sein, da sich Citronensäure und Trikaliumcitrat leicht rein darstellen lassen.

Darstellung von Trikaliumcitrat. Citronensa. wird mit etwas überschüssigem KOH gesättigt, die Lsg. bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft u. unter Rühren erkalten gelassen. Die von der Mutterlauge durch Absaugen befreiten Krystalle werden mit wenig W. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. gewaschen, dann noch einige Male mit A. und Ä. gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Das Salz krystallisiert mit 1 H₂O.

Vf. empfiehlt schließlic noch als das Beste die Einführung einer 1,4%igen Citronensäurelösung an Stelle der WAGNER'schen Lsg. — (Z. f. angew. Ch. 1897. 746—49. 1/12. 1897.)

V. SODEN.

B. Sjollesma, *Über die Ausführung der Wagner'schen Methode für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen*. Seit zwei Jahren schlägt Vf. folgenden Gang ein: Zu 50 ccm des klaren Filtrats von der nach WAGNER durch Rotieren dargestellten sauren Phosphatlsg. werden 50 ccm einer alk. Citratlsg., welche auf 5 l 500 g Citronens. und 4 l NH₃ (D. 0,96) enthält, und 15 ccm Magnesiamixtur, welche auf 2 l 110 g MgCl₂ + 6 H₂O, 140 g NH₄Cl und 700 ccm NH₃ (D. 0,96) enthält, zugesetzt, sodann 10 Min. im Schüttelapparat geschüttelt, nach 2 Stdn. oder am folgenden Tage abfiltriert und weiter wie jede andere P₂O₅-Bestimmung behandelt. Bei Abscheidung von SiO₂, die selten eintritt, geht die Filtration sehr langsam. In diesen Fällen wird die mit alk. Citratlsg. u. Magnesiamixtur versetzte Lsg. $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt und sodann gleich abfiltriert. — Im Mittel von 214 Vergleichsanalysen ergab das Mo-Verf. 0,059% P₂O₅ mehr als obige Methode. Differenzen von 0,4 bis 0,7% kamen zwischen zwei Beobachtern vor, vielleicht infolge der Verschiedenheit

der beiden aus einer Probe dargestellten sauren Phosphatlagg. (Chem.-Ztg. 21. 999—1000. 1/12. 1897. Groningen. Landw. Vers.-Stat.) **HEFELMANN.**

L. M. Dennis u. C. G. Edgar, *Vergleichung verschiedener Schnellmethoden zur Bestimmung von Kohlensäure und Kohlenoxyd*. 1. CO₂-Bestimmung. Zum Vergleiche wurden herangezogen die Apparate von **HONIGMANN**, **BUNTE**, **ORSAT** und **HEMPEL**. Im Mittel mehrerer Versuche ergaben sich nachstehende Resultate bei Gemischen:

Gehalt an CO ₂ Procente	Procente CO ₂ gefunden nach Verf. von:				
	HONIGMANN	BUNTE	ORSAT	ELLIOT	HEMPEL
20	19,6	19,8	19,6	19,66	19,97 19,87
30	29,2	29,7	29,45	29,55	29,85 29,85
40	39,3	39,3	39,46	39,41	39,93 39,89

Hiernach beträgt bei keinem der verglichenen Verf. der Fehler 1%, ja $< \frac{1}{2}\%$ bei Gemischen mit nicht $> 30\%$ CO₂, mit Ausnahme des **HONIGMANN'schen** App. In allen Fällen lieferte **HEMPEL's** Verf., das am schnellsten ausführbar ist, die genauesten Resultate und ist allein zulässig bei 40%ig. Gasgemischen.

2. CO-Bestimmung. Als Absorptionsmittel diente salzsaure CuCl-Lsg., verglichen wurden die Apparate von **ORSAT**, **ELLIOT** und **HEMPEL** bei Gemischen von CO und N. Im Mittel von mehreren Vers. wurden folgende Resultate erhalten:

Gehalt an CO. Procente	Procente CO ₂ gefunden nach Verf. von:		
	ORSAT	ELLIOT	HEMPEL
3	2,31	2,3	2,9
9	8,5	8,2	8,85
15	14,4	14,1	14,77

Bei der CO-Bestimmung hebt sich **HEMPEL's** Verf. sowohl hinsichtlich der Genauigkeit, wie der Schnelligkeit noch mehr von den übrigen Methoden ab, als bei der CO₂-Bestimmung. Nur durch eine Kombination von **ORSAT's** u. **ELLIOT's** App. ließen sich für CO noch genauere Werte erzielen, jedoch auf Kosten der Schnelligkeit der Ausführung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 859—70. Novbr. [7/9.] 1897.)

HEFELMANN.

Julius Ohly, *Über die Bestimmung von Phosphor in Stahl, Eisen und Eisen-erzen*. Die folgende Methode ist eine Verbesserung der bestehenden Methoden: 2 g des zu unters. Stahles werden unter Erwärmen in 45 ccm HNO₃ (1,16) vollständig gel. Zu der h. Lsg. giebt man 5 ccm gesättigte Permanganatlg. u. erhitzt so lange zum Kochen, bis die violette Farbe verschwunden ist. Dann fügt man 5—6 Tropfen gesättigte Zuckerlg. hinzu, u., im Falle diese das gefällte Oxyd nicht lösen sollten, vorsichtig noch einige Tropfen (Überschuß vermeiden!). Die nun auf ca. 60° gekühlte Lsg. wird mit 5 ccm NH₃-Lsg. (0,900) versetzt und die Flasche vorsichtig umgeschwenkt, bis Lsg. erfolgt ist; hierauf werden 30—40 ccm Molybdänsäurelg. zugesetzt, geschüttelt u. der Nd. einen Augenblick absitzen gelassen. Dann filtriert man mit einem Schnellfiltrirapp., wäscht den Nd. sechsmal mit 2%ig. HNO₃ und darauf mit 2%ig. KNO₃-Lsg. aus, löst ihn schließlich in 25 ccm Natronlauge (25 ccm = 16 ccm Säure), fügt 3—4 Tropfen Phenolphthalein zu und titriert mit HNO₃, welche

so verdünnt ist, daß 1 ccm = 0,01 % P entspricht (100 ccm HNO₃ von D. 1,42 auf 111 H₂O). — Die Molybdänsäurelag. wird dargestellt, indem man 1 Pfund (engl.) Molybdäns. (MoO₃) in 1200 ccm W. und 700 ccm NH₃ (0,90) auflöst, filtriert und 300 ccm HNO₃ (1,42) zuffügt. Diese Mischung bildet die Vorratslag.; aus 575 ccm derselben, 1200 ccm W. und 475 ccm HNO₃ (1,42) stellt man die Lag. für die zu prüfenden Stahlsorten dar. — Roheisen und Eisenerze werden wie Stahl behandelt. Enthält Roheisen viel C, so wird derselbe abfiltriert. Bei der Bestimmung des P in Eisenerzen ist es nur nötig, daß aller P in HNO₃ gel. ist. (Chem.-Ztg. 21. 939 bis 940. 10/11. 1897.)

v. SODEN.

Alex. Leys, *Qualitativer Nachweis von Spuren von Alkalicarbonaten bei Gegenwart eines Überschusses von Dicarbonaten oder Borax*. Die Unterscheidung von Dicarbonaten und Carbonaten durch Magnesiumsulfatlag. läßt sich nicht auf den Nachweis der letzteren übertragen, wenn beide Arten von Salzen gemischt vorliegen. Dieser letztere Fall trifft z. B. auf ein unter der Bezeichnung: „Milchkonservator“ in den Handel gebrachtes Salzgemenge zu, da darin neben Natriumdicarbonat entweder Natriumcarbonat oder Borax oder alle drei Salze zugleich vorkommen. Magnesiumsulfat wird nach den Verss. des Vf.'s nicht gefällt, wenn das Dicarbonat und Carbonat des Na im Verhältnis von 32:68 gemischt sind; das gleiche trifft für ein Gemenge von 40 Borax mit 60 Na₂CO₃ zu; letzteres würde man daher nach dem Verhalten zu MgSO₄ als Dicarbonat ansehen. Dagegen läßt sich durch eine klare Lag. von CaSO₄ Natriumdicarbonat in den erwähnten Gemischen wohl erkennen. Setzt man nämlich zu einer Lag. von reinem Natriumdicarbonat etwas CaSO₄-Lag. hinzu, so setzen sich nach und nach Krystalle ab, die schließlich die Lag. trüben. In reiner Boraxlag. ruft CaSO₄-Lag. keine Ausscheidung hervor; die geringste Menge eines neutralen Carbonats liefert sofort eine aus mkr. Krystallen bestehende Trübung. Für die Prüfung eines Salzgemenges wird man diese Rk. mit der Magnesiumsulfatkr. vereinigen. Giebt letztere keinen Nd., so wendet man Calciumsulfatlag. an, und erst, wenn auch diese keine Fällung liefert, wird man auf die Abwesenheit von neutralem Carbonat schließen dürfen. (J. Pharm. Chim. [6] 8. 440—42. 15/11. 1897.)

PROSKAUER.

G. von Knorre, *Über die Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden* (Schluß von 97. II. 1158.) Die Rk. zwischen H₂O₂ u. KMnO₄ in saurer Lag. wird durch die Ggw. von Thorsalzen nicht beeinflusst, und die Best des Cers verläuft glatt nach dem Verf. Vf.'s. auch bei Ggw. von Thor, Lanthan, Neodym, Didym, Fe^{III} und bei Cerosalzen. Will man den Gesamtcergehalt in Stoffen bestimmen, die neben Ceriverbb. auch Cerosalze enthalten, so sind letztere zuvor zu oxydieren. Das zu diesem Zwecke vorgeschlagene Verf. von W. GIBBS mit PbO₂ arbeitet nicht quantitativ, wie Vf. nachweist. Auch die Oxydation der Cerosalze auf elektrolytischem Wege verläuft nicht quantitativ, endlich führt auch die Behandlung mit MnO₂ in salpetersaurer Lag. nicht zum Ziele, ja im Gegenteil tritt Reduktion der Cerialze ein. Schließlich gelang es, im NH₄- u. K-Persulfat geeignete Mittel zur glatten, quantitativen Umsetzung der Ceroverbb. in Cerialze zu finden. Persulfate zers. sich beim Sd. in schwach saurer Lag. wie folgt:



Selbst sehr verd., mit H₂SO₄ angesäuerte Cerosalzlsgg. färben sich nach Zusatz von (NH₄)₂SO₄ einige Minuten zum Sd. erhitzt, gelb, und diese Rk. ist eine der schärfsten zum Nachweis des Cers. Die Rk. ist auch bei Ggw. von La, Di und Th zulässig: bei Ggw. von Th verd. man so weit, daß beim Sd. kein Thorsulfat abgeschieden wird. — Säuert man die Lag. zu stark an, so werden Cerialze durch Sd. mit Persulfatlag. sogar reduziert infolge des entstehenden H₂O₂:

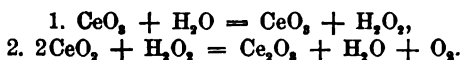


Man fügt vielmehr der mit nicht allzuviel verd. H_2SO_4 versetzten Cerosalzlsg. k. einige Kubikzentimeter konz. NH_4SO_4 -Lsg. zu und erhitzt einige Minuten zum Sd. Enthält die Cerlsg. von vornherein viel freie S., so stumpft man die Hauptmenge derselben vor dem Persulfatzusatz durch NH_3 ab oder verdampft zur Trockne. Chloride sind zuvor in Sulfate zu verwandeln, auch Nitrats thunlichst. Da H_2O_2 u. Persulfat nicht ganz indifferent gegen einander sind, so zers. man den Persulfatüberschufs durch 5 Minuten fortgesetztes Sd. in schwefelsaurer Lsg. vor dem Zusatz von H_2O_2 . Zur quantitativen Cerbestimmung säuert man die Cerosalzlsg. mit verd. H_2SO_4 derart an, daß beim Sd. kein basisches Cersulfat ausfällt, kühlt dann ab u. fügt in der Kälte (NH_4SO_4 -Lsg. hinzu, erhitzt 1 bis 2 Minuten zum Sd., kühlt auf 40–60° ab, fügt eine 2. Portion Persulfat hinzu u. erhitzt wiederum einige Minuten; endlich setzt man nach abermaligem Abkühlen auf 40–60° eine 3. Portion Persulfat hinzu u. erhitzt 15 Minuten zum Sd. Zum Schlufs säuert man mit etwas mehr verd. H_2SO_4 an, um das Persulfat möglichst vollständig zu zers. Zur Oxydation von 0,2–0,3 Cer genügen 3 g (NH_4SO_4 . Das Salz wird für sich in W. gel. und vor dem 1. Aufkochen ca. $\frac{1}{2}$, das 2. u. 3. mal je $\frac{1}{4}$ zu der Fl. gesetzt. Nach völligem Erkalten der Fl. läßt man die H_2O_2 -Lsg. aus der Bürette bis eben zur Entfärbung zufließen und nimmt dann den geringen Überschufs von H_2O_2 sofort mit KMnO_4 -Lsg. zurück. — Wenn auch geringe Mengen von Nitraten nicht merklich stören, so empfiehlt sich doch, H_2SO_4 u. nicht HNO_3 zum Ansäuern zu nehmen. — Resultate der Beleganalysen sehr scharf.

Im letzten Teil der Arbeit beschreibt Vf. die Anwendung des Verfs. auf die Cerbestimmung in Glühkörpern, Thornitrat, Fluid zum Imprägnieren der Strümpfe, und Monazitsand. Zur Vorbereitung dient in fast allen Fällen längeres Sd. bezw. Abdampfen mit konz. H_2SO_4 . — TiO_2 u. P_2O_5 wirken störend ein, so daß eine direkte Cerbestimmung im Filtrat vom unl. Rückstand des Monazitsandes ausgeschlossen ist.

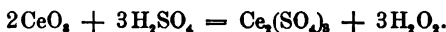
Man muß notwendig Cer und die übrigen seltenen Erden aus der P_2O_5 - u. TiO_2 -haltigen Lsg. als Oxalate ausfällen, und zwar aus dem nicht zu sehr verd. Filtrat, da sonst leicht unl. Phosphate der seltenen Erden ausfallen. Zweckmäfsig fällt man zuerst die Hauptmenge der Erden in der nur wenig verd. Lsg. durch überschüssige Oxals. aus und verd. darauf erst stärker. Reichliche Mengen freier H_2SO_4 müssen zugegen sein. Die Oxalate werden nach sorgfältigem Auswaschen durch starkes Glühen in die Oxyde verwandelt und diese durch längeres Abrauchen mit überschüssiger konz. H_2SO_4 aufgeschlossen. Bleibt ein brauner Rückstand unl. zurück, so dampft man unter Zusatz von H_2O ein und erhitzt schliesslich auf dem Sandbad, bis wiederum H_2SO_4 -Dämpfe entweichen, worauf sich der erkaltete Rückstand in W. klar auflöst.

Über das *Cersuperoxyd*. CLÈVE (Bull. Soc. Chim. 43. 5) erhielt durch Einw. von NH_3 auf eine Mischung von Cersulfat mit überschüssigem H_2O_2 , einem dem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ähnlichen Nd., der auf 100 Teile Ce_2O_3 13,7 bis 14,1 Teile O enthielt (für CeO_2 berechnen sich 14,63 Teile O auf 100 Ce_2O_3). Dieser Nd. soll sich nach CLÈVE mit verd. H_2SO_4 wie folgt zers.:



Die Menge des in den Superoxydndd. vorhandenen O hängt zunächst ganz von den Versuchsbedingungen ab. Die O-reichsten Ndd. erzielt man, wenn man Cerosalzlsgg. k. mit großem H_2O_2 -Überschufs versetzt und dann unter Kühlen und Umrühren tropfenweise NH_3 bis zur deutlich alkal. Rk. zugeibt u. den Nd. nach kurzem Abätzen sofort abfiltriert u. auswäscht. Im reinen Zustand entspricht der Nd. wahrscheinlich der Formel $\text{CeO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$. Bei der Lsg. in verd. H_2SO_4 finden nicht die

von CLÈVE angegebenen Rkk. statt, sondern der Prozeß verläuft wahrscheinlich folgendermaßen:



(Z. f. angew. Chemie 1897. 717—25. 1/11. 1897. Charlottenburg. Elektrotechn. Lab. d. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

E. Hintz und H. Weber, Zur Trennung der Thorerde vom Ceroxyd. A. Trennung durch Fällung mit Natriumthiosulfat. Die Thorerde wird durch Natriumthiosulfat nicht vollständig gefällt. Durch zweimalige Fällung gelingt es jedoch, die Hauptmenge der Thorerde vom Ceroxyd zu befreien. Im Filtrat fällt Ammoniak sämtliches Ceroxyd und geringe Mengen Thorerde. Wird mit diesem Nd. die Thiosulfatfällung in kleinerem Maßstabe wiederholt, so erreicht man eine fast völlige Trennung der beiden Metalle. Die Differenzen der Beleganalysen liegen innerhalb der bei Analysen zulässigen Fehlergrenzen. B. Trennung, gegründet auf die Löslichkeit des Thoroxalats in oxalsaurem Ammon. Die Trennung ist bei einmaliger Behandlung unvollständig. Durch Wiederholung erhält man bessere Resultate, doch ist die Thiosulfatmethode vorzuziehen. C. Methode, gegründet auf die Löslichkeit des Thoroxalats in oxalsaurem Ammon unter Zusatz von essigsaurem Ammon. Auch diese Methode giebt nach der vorgenommenen Prüfung keine besseren Resultate. (Z. anal. Ch. 36. 676—85. Wiesbaden. Lab. FRESCHES.) POSNER.

Th. Wetzke, Zur Analyse der schwedischen Magneteisenerze. Vf. empfiehlt zur Fe-Bestimmung die Titration in salzsaurer Lsg. durch KMnO_4 . Zur Verhütung von FeCl_3 -Verlusten wird das Lösen der Erze ohne Überhitzung ausgeführt, in dem das Erwärmen mittels Mikrobrenners erfolgt, und nicht bis zum wallenden Sd. gesteigert wird. Außerdem wird in gedecktem Gefäß gearbeitet. Manche Erze hinterlassen beim HCl -Aufschluß einen schwarzen, voluminösen Rückstand, der wahrscheinlich aus S-Verbb. besteht u. mit dem nach HAUFFE's Angaben (97. II. 1159) verfahren wird. Zur P-Bestimmung bedient sich Vf. des MEINEKE'schen Verf.'s (Chem.-Ztg. 20. 108; C. 96. I. 667), das auf der Wägung des geglühten gelben Mo-Nd. beruht, mit bestem Erfolg. Der Nd. wird im GOOCH-Tiegel gesammelt. (Z. f. öf. Ch. 3. 575—77. 24/11. [8/11.] 1897. Lübeck. Öf. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

Adam Jaworowaky, Der Nachweis von Kobalt bei Gegenwart von Nickel. Die zu untersuchende Lsg. wird, wenn sie freie S. enthält, mit Na_2CO_3 neutralisiert, mit krystallisiertem $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ geschüttelt, bis die anfangs entstehende Trübung wieder verschwunden ist, vom ungelösten Pyrophosphat abgesehen u., wenn nötig, mit W. fast bis zur völligen Farblosigkeit verd. 6—8 ccm dieser Lsg. werden mit 1—1,5 g Na_2CO_3 u. 5—8 Tropfen Bromw. geschüttelt, wobei sich die Fl., wenn auch nur ganz geringe Mengen CO vorhanden sind, zumal im auffallenden Lichte betrachtet, schön grün färbt. Ätzalkalien dürfen nicht vorhanden sein, desgl. ist ein Überschuß an Br zu vermeiden. (Pharm. Z. f. Rußland 36. 632—34. 26/10. [28/2.] 1897. Shitomyr.) DÜSTERBEHN.

L. Vanino und F. Treubert, Zur Bestimmung der Quecksilberoxydsalze. Ähnlich, wie mit unterphosphoriger S. (Vff. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1999; C. 97. II. 911) lassen sich HgO -Salze quantitativ in Form von Calomel in kürzester Zeit bestimmen, wenn man ihre Lsg. mit überschüssigem H_2O_2 (verwendet wurde das HCl -haltige Hydrog. peroxyd. medic.) und phosphoriger Säure versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich das HgCl_2 zusammengeballt und die Fl. geklärt hat. — Das H_2O_2 kann durch andere Oxydationsmittel, z. B. verd. HNO_3 , ersetzt werden, doch allgemein nicht mit Vorteil. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2806 bis 2809. 13/12. [26/11.] 1897. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

A. Waller, Studien über die elektrolytische Trennung von Kadmium und Zink, Zink und Kobalt und Antimon und Zinn. I. Trennung von Kadmium und Zink. Da die Zersetzungsspannungen von Kadmium- und Zinksalzen ziemlich weit, ca. 0,3 Volt, auseinanderliegen, läßt sich die elektrolytische Trennung durch Anwendung einer Spannung, die zwischen beiden Werten liegt, leicht ausführen. Nach den Unterss. des Vf.'s sind folgende Bedingungen die geeignetsten. Man stellt zunächst die Oxyde dar, löst dieselben in der Elektrolysirschale mit Salzs., dampft die S. ab, löst die Chloride in etwa 120 ccm W. und setzt 8 g Kaliumoxalat und 2 g Ammoniumoxalat zu. Man elektrolysiert am vorteilhaftesten bei einer Temperatur von 80—85° und mit einem Strom von 0,01 bis höchstens 0,02 Amp. und 0,3 Volt, da sonst Zink mitgefällt wird. Die beim Auswaschen stark verd. Zinklag. wird entsprechend eingedampft und in einer verkupferten Platinschale bei 50—60° zunächst 3—5 Minuten ohne S.-Zusatz mit einer Stromstärke von 1—1,5 Amp. zersetzt. Dann läßt man tropfenweise Weinsäurelag. zufließen. Zum Schluß wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen.

II. Trennung von Zink und Kobalt. Die Differenz der Zersetzungsspannungen beträgt für die Sulfate und Chloride 0,4 Volt. Alle Fällungsmethoden zeigen gewisse Mängel. Aus ammoniakalischer Lag. fällt Kobalt zwar gut, doch läßt sich das Zink nachher nicht ohne weiteres ausscheiden. Bei Zers. der komplexen Ammoniumoxalate muß man zum Schluß der Kobaltfällung die Stromstärke so weit erhöhen, daß Zink mit ausfällt. Bei Elektrolysierung einer weinsäuren Lag. schlägt sich an der Anode Kobaltoxyd, Co_2O_3 , nieder. Vf. erhielt unter folgenden Bedingungen befriedigende Resultate: Kobaltkaliumsulfat und Zinkammoniumsulfat wurden in W. gel., 6 g Seignettesalz, 1—1,5 g Jodkalium und 2—3 g Natron, in 10 ccm W. gel., zugesetzt, auf 150 ccm verd. und bei 60—65° mit ca. 2 Volt und 0,05—0,1 Amp. elektrolysiert. Auch hier läßt sich der Nd. von Co_2O_3 an der Anode nicht völlig vermeiden; die Anode muß nach dem Abspülen und Trocknen bei 110° gewogen und das Co_2O_3 neben dem metallisch gefällten Co in Rechnung gesetzt werden.

III. Trennung von Antimon und Zinn. Das geeignetste Lösungsmittel für die Trennung der beiden Elemente ist Schwefelnatriumlag. Die bisherigen Angaben über die hierbei stattfindenden Verhältnisse differieren. Während CLASSEN angiebt, daß Antimon neben Zinn sowohl mit schwachen, wie mit starken Strömen abgeschieden werden kann, wobei eine Fällung von Zinn niemals stattfindet, teilt OST mit, daß Zinn nur dann nicht fällt, wenn mit weniger als 0,3 Amp. elektrolysiert wird. Vf. kontrolliert diese Angaben und kommt zu folgenden Resultaten: Das angewandte Natriumsulfid muß vollkommen rein sein. Man löst das Antimon- und Zinnsalz in 80 ccm Schwefelnatriumlag., setzt 2—3 g NaOH in Lag. zu, verd. bis 120 ccm und elektrolysiert bei 65°. Die Zersetzungsspannung des Zinnsalzes liegt bei 0,75. Sowie die Elektrodenspannung der elektrolytischen Zelle diesen Betrag erreicht, fällt neben Antimon auch Zinn aus. Soll die Trennung daher bei 65° glatt vor sich gehen, so darf die Spannung 0,7 Volt nicht überschreiten, gleichgültig, welche „Stromstärke“ man anwendet. Zum Schluß hebt Vf. hervor, daß man bei Angabe elektrolytischer Versuchsbedingungen durchaus nicht von „starken“ oder „schwachen“ Strömen sprechen darf, da bei einer Zelle von z. B. 0,1 Ω inneren Widerstand ein Strom von 3 Amp. erst eine Elektrodenspannung von 0,3 Volt erzeugt, also zur Antimonabscheidung noch nicht hinreicht, während bei einem inneren Widerstand von 20 Ω in der Zelle ein Strom von 0,1 Amp. schon eine Spannung von 2 Volt erzeugt, bei welcher neben Antimon bereits Zinn in großer Menge ausfällt. (Z. f. Elektrochemie 4. 241—247. 20/11. 1897. Aachen, Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.)

POSNER.

H. Ost, Über die elektrolytische Trennung von Antimon und Zinn. Vf. wendet sich gegen die von A. WALLER (in vorstehender Arbeit) geübte Kritik an seinen

Verss. Die von WALLER aus des Vf.'s Versuchszahlen herausgerechnete Zersetzungsspannung sei ganz willkürlich, auch habe derselbe eine andere, vermutlich konzentriertere Schwefelnatriumlsg. angewandt und darum eine so niedrige Zersetzungsspannung gefunden; zudem läßt sich die Zersetzungsspannung auf dem dort angegebenen Wege überhaupt nicht ermitteln. Schließlich erklärt Vf. die Schlufsbemerkung WALLER's für überflüssig, da man die Widerstände der Bäder bei den Antimonbestimmungen garnicht in so weiten Grenzen variieren lassen könne. (Z. f. Elektrochemie 4. 279—280. 5/12. 1897.)
POSNER.

Daniel L. Wallace u. Edgar F. Smith, *Elektrolytische Bestimmung von Cadmium*. HEIDENREICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1585; C. 96. II. 316) erhielt nach dem Verf. von SMITH aus dem Jahre 1878 nicht immer genaue Resultate, und S. AVERY und BENTON DALES (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 380; C. 97. II. 223) bestätigten HEIDENREICH's Ergebnisse vollkommen. SMITH fand, daß aus einer Lsg. von 0,1450 g CdO in Essigs. nach Vertreiben des Überschusses der S. auf dem Wasserbad u. Auffüllen des Pt-Tiegels mit W. bis zur Hälfte beim Elektrolysieren binnen 3 Stdn. alles W. als völlig kryst., grauweißer Nd. ausgefällt wurde. Bei Wiederholung dieses Vers. wurden 0,1329 g CdO in Essigs. gel., die Lsg. zur Trockne verdampft, der Rückstand in 30 ccm W. aufgenommen, die Lsg. auf 50° erwärmt u. mit einem Strom von 0,02 Amp. für 37 qcm Kathodenoberfläche elektrolysiert; 3,5 Volt Spannung. Nach 4 Stdn. war alles Cd quantitativ als fest anhaftender kryst. Belag gefällt. Wurde 1 g NH₄-Acetat zu der Lsg. hinzugefügt, so war die Fällung bereits nach 1 Stde. vollständig. Auch das Verf. von SMITH (Journ. Amer. Chem. Soc. 2. 41) Cd bei Ggw. von freier H₂SO₄ elektrolytisch zu fällen, ergab bei der Revisionsunters. zufriedenstellende Werte; Fehler < 1 mg Cd. Mitteilungen über die elektrolytische Bestimmung von Cd bei Ggw. von H₂PO₄ sollen folgen. — Vf. erachten die Doppelcyanidlsg. als die geeignetste zur Fällung des W. — Endlich verteidigen Vf. das Verf. von SMITH (Journ. Amer. Chem. Soc. 2. 43), Cu von Cd aus einer freien HNO₃ enthaltenden Lsg. zu trennen, gegenüber HEIDENREICH und führen an, daß NEUMANN dieses Verf. für das geeignetste befunden hat. Die Revisionsverss. lieferten ein von Cd freies Cu in quantitativer Ausbeute. (Journ. Amer. Chem. Soc. 19. 870—73. Nov. [9/9.] 1897. Pennsylvania Univ.)
HEFELMANN.

J. E. Gerock, *Zur Frage der Fehling'schen Lösung*. Der von JOVITSCHITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2431; C. 97. II. 1163) gemachten Angabe, daß mit irgend einer S., auch mit Weins., annähernd neutralisierte FEHLING'sche Lsg. beim gelinden Anwärmen, oft auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abscheidung von Kupferoxydul reduziert wird, stellt Vf. die Behauptung entgegen, daß FEHLING'sche Lsg., die mit SS. selbst völlig neutralisiert worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur und sogar beim Erwärmen durchaus ohne Ausscheidung bleibt. — Die Autoreduktion der FEHLING'schen Lsg. führt Vf. auf die Wirkung des Lichtes zurück. — Die These, daß Sulfate, Chloride, Nitrate (und auch Tartrate) der Alkalimetalle, die normale, frisch bereitete FEHLING'sche Lsg. reduzieren, resp. deren Reduktion vermitteln, findet sich in der Abhandlung von JOVITSCHITSCH nicht; vielmehr handelt es sich — nach der Meinung des Referenten — bei JOVITSCHITSCH darum, daß nicht die Gegenwart der genannten Salze, sondern der Mangel an Alkali in einer fast neutralisierten, also nicht mehr normalen, Lsg. die Ausscheidung von Kupferoxydul veranlassen kann. — Vgl. auch das folgende Ref. (Apoth.-Ztg. 12. 800—1. 4/12. [Novbr.] 1897. Straßburg-Neudorf.)
STELZNER.

J. E. Gerock, *Zur Frage der Fehling'schen Lösung*. In ihrem experimentellen Teil deckt sich die vorliegende Arbeit im wesentlichen mit der im voranstehenden Ref. wiedergegebenen, gleich betitelten des Vf. — Über die *Theorie der Fehling'schen Lösung* führt der Autor folgendes aus: Das zweiwertige Cu besitzt die Eigenschaft

(die auch noch anderen Metallen zukommt), H in OH-Gruppen von Verbb. bestimmter Konstitution zu ersetzen. In Ggw. von Alkali entstehen dann Salze vom Typus $R \cdot O \cdot CuOM'$ (R-beliebiger Molekularkomplex, jedoch von einer bestimmten Konstitution, worüber Vf. noch berichten wird; M' -Alkalimetall). — Je nach der Oxydationsfähigkeit von R sind 2 Fälle zu unterscheiden: Entweder nimmt R, unter Mitwirkung des freien Alkalis und des zweiwertigen Cu-Atoms O, sei es schon in der Kälte (Glykose etc.) oder erst beim Erwärmen (Milchzucker), auf, wobei das Cu in die einwertige Modifikation übergeht und dann als Hydroxyd resp. Hydroxydul abegeschieden wird; im zweiten Fall tritt keine Oxydation ein, und die Leg. ist auch in der Wärme beständig. Letztere Substanzen bilden dann sogenannte FEHLING'sche Legg. Eine derartige Leg. wird z. B. erhalten, wenn man Kupfersulfatleg. mit überschüssigem Ba-Salicylat versetzt und zu dem grünen Filtrat, das sich hierdurch blau färbt, gesättigtes Barytwasser fügt. Auch Fe vermag sich analog verhaltende Legg. zu bilden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2865—67. 13/12. [22/11]. 1897. Straßburg-Neudorf.)

STELZNER.

A. Scheibe, *Naturbutter mit Sesamölreaktion*. Vf. fütterte eine Kuh mit Heu und 2 kg Sesamkuchen pro Tag. Nach acht Tagen zeigte die aus der Milch der Kuh gewonnene Butter eine schwache, aber sehr deutliche Sesamölrk. (BAUDOUIN'sche Rk.), die auch bei fortgesetzter gleicher Fütterung ausnahmslos zu konstatieren war. Vf. hielt diese Feststellung für nötig angesichts der Thatsache, daß dem Bundesrat als Margarinekennzeichnungsmittel das Sesamöl empfohlen ist. Freilich tritt in Mischbutter, die so gekennzeichnete Margarine enthält, die Rk. immer stärker auf. Unberechtignte Mißhelligkeiten für die Sesamkuchen verfütternden Butterproduzenten wurden sicher nicht ausbleiben. (Milch-Ztg. 26. 745—46. 20/11. 1897. München. Landw. Zentr.-Vers.-Stat. f. Bayern.)

HAEFCKE.

H. Schrott-Fiechtl, *Die latente Färbung der Margarine*. Vf. tritt für den SOXHLEH'schen Vorschlag der Verwendung von Phenolphthalein ein. Sodann beleuchtet Vf. die Vorteile und Nachteile des Sesamöls als Margarine-Kennzeichnungsmittel. Für das Sesamöl ist anzuführen: 1. daß es ein bekanntes Nahrungsfett ist, welches seit lange zum Verschneiden des Olivenöls verwendet wird. — 2. Seine Ggw. ist schon bei 0,5%, Gehalt an Sesamöl nachweisbar. Da die Margarine 10% erhalten soll, so wäre Mischbutter mit 5% Margarine noch erkennbar. — Gegen das Sesamöl spricht, daß es nicht dem § 6 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 entspricht, welches einen Zusatz verlangt, der die allgemeine Erkennbarkeit erleichtert. Vf. faßt die „allgemeine Erkennbarkeit“ so auf, daß jedermann die bezügliche Unters auszuführen im stande sein soll. Die Rk. ist in diesem Falle nur im flüssigen Aggregatzustande des Fettes möglich, wozu die Butter geschmolzen, filtriert, kurzum mit chemischen Apparaten (Trichter, Filter etc.) behandelt werden muß. Ferner ist das Furfurol in verschiedenen Reinheitsgraden im Handel. Die Rk. erfordert aber das allerreinste Furfurol, was der Laie nicht feststellen kann. Nicht vollkommen gereinigtes Furfurol wird durch die Einw. einer starken Schwefels. oder Salzs. allein schon rot. Wss. reines Furfurol mit etwas Salzs. vermischt, rötet sich schon durch die Einw. des Lichtes. — Ferner kollidiert die Sesamölrk. mit dem Dimethylamidoazobenzol, dem vielangewendeten Buttergelb, welches mit der bei der Sesamölrk. gebrauchten S. gleichfalls rote Färbung giebt. Die ganze Sesamölrk. ist nicht für die Hände der Laien, da durch einen geringen Irrtum gute Butter in den Verdacht kommen kann, Margarine zu sein. — Vf. schließt seine Ausführungen mit einer warmen Empfehlung des Phenolphthaleins. (Eigene Broschüre d. Vf.'s; Milch-Ztg. 26. 746. 20/11. 1897.)

HAEFCKE.

B. Niederstadt, *Zur Prüfung des Bienenwachses*. Vf. hält die Angaben des Deutschen Arznei-Buches zur Prüfung von Cera flava für nicht genügend. Neben dem

D. u. F. muß man auch die von HÜSL ermittelte Säure- (ca. 20), Äther- (ca. 75), Verseifungs- und Verhältniszahl (3,75) berücksichtigen. Durch eine Reinigung des Waxes können natürlich diese Zahlen mehr oder weniger verändert werden (Säurezahl 19—23,5, Ätherzahl 73—84). Bei mit Paraffin und Ceresin verfälschtem Wachs fand Vf. Säurezahl 9, Ätherzahl 30,1, Verseifungszahl 40,1, Verhältniszahl 3,45, D. 0,952, F. 52,5°. Ein mit Stearin verfälschtes Wachs zeigte Säurezahl 31, Ätherzahl 63,4, Verseifungszahl 94,4, Verhältniszahl 2,05, D. 0,9385, F. 65°. Ein mit Talg versetztes Wachs riecht beim Erhitzen unangenehm und hat Säurezahl 10, Ätherzahl 185. (Naturforschervers. Braunschweig, Vortrag; Z. Österr. Apoth.-V. **35**. 719—20. 1/11. 1897. Hamburg.)
v. SODEN.

Raumer, Sesamöl kann nicht als Erkennungsmittel für Margarine dienen! Durch den nach dem neuen Gesetz bestimmten Zusatz von 10% Sesamöl zur Margarine soll die Erkennung einer Verfälschung der Butter durch Margarine mit Hilfe der BAUDOUIN'schen Rk. (Rotfärbung mit HCl u. Furfurol) ermöglicht werden. Hierdurch werden hauptsächlich nur die Zwischenhändler getroffen, denen nur eine mit Sesamöl versetzte Margarine zur Verfügung steht, während die Fabrikanten selbst, welche in vielen Fällen Kuhbutter u. Butterfett fabrizieren, einen event. Zusatz von Margarine zu diesen Buttersorten natürlich nicht vorher mit Sesamöl vermischen werden. — Es geben ferner Butter u. Butterfette, welche mit Curcuma oder gewissen Azofarbstoffen (Orange II, Säuregelb G, Dimethylanilinorange, Methanilgelb S) gelb gefärbt wurden, mit HCl allein schon dieselbe lachsrote Färbung, welche sesamöhlhaltige Fette mit HCl und Furfurol geben. Infolgedessen wird das ganze auf die BAUDOUIN'sche Rk. sich stützende Verf. zur Erkennung einer Margarineverfälschung wertlos. (Z. angew. Ch. **1897**. 749—51. 1/12. 1897. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt.) v. SODEN.

H. Schjerning, Beiträge zur Chemie der Proteinfällungen. Nach früheren Beobachtungen zeigen Proteinnaglg., welche ganz oder teilweise aschenfrei sind, Unregelmäßigkeit in Bezug auf die Ausfällung der in ihnen vorhandenen Proteinstoffe. Vf. vertritt die Ansicht, daß die Albumine eigentümliche, sehr schwache SS. darstellen, und daß deren Fällung von der B. gewisser Doppelsalze abhängt, zu deren Zustandekommen mineralische Bestandteile erforderlich sind. Vf. giebt nun eine große Zahl von Versuchen über die Fällung von Proteinsubstanzen speziell im Bier, unter Zusatz verschiedener Leichtmetallsalze. (Z. anal. Ch. **36**. 643—63. Kopenhagen. Chem. Lab. Neu-Karlsberg.)
POGNER.

Adolf Ott, Über die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten. (Fortsetzung v. **97**. II. S. 12.) Die auffallend hohen Resultate, welche von manchen Analytikern für den Essigsäuregehalt normaler Biere erhalten wurden, führt Vf. mehr oder weniger auf die mangelhafte Entfernung der CO₂ aus den Destillaten, bzw. auch auf den mangelhaften Ausschuß der Luftkohlensäure bei der Titration zurück. Vf. zieht aus seinen eigenen und den Vers. anderer eine Reihe von Schlüssen, deren wichtigste folgende sind: Die niedrigsten Zahlen erhält man beim Erhitzen des Bieres auf höhere Temperaturen und beim Durchleiten eines Luftstromes, wodurch die CO₂ am vollständigsten entfernt wird. Das übliche Erwärmen auf 40° C. liefert zu hohe Resultate. — Die Ergebnisse der Säurebestimmung nach vorausgehender gleicher Behandlung des Bieres hängen ganz wesentlich von der Farbe des Lackmuspapieres ab u. sind sehr verschieden, je nachdem man als Indikator rotes, rotviolett, blauviolett oder blaues Lackmuspapier anwendet. Man braucht beim Titrieren bis zum Neutralpunkt auf dem violettblauen Papier mindestens doppelt soviel N-Alkali als bis zum Neutralpunkt auf dem violettroten. Noch größer wird die Differenz, wenn man ganz rotes und blaues Papier als Indikatoren benutzt. Die „Empfindlichkeit“ der Lackmuspapiere spielt hierbei keine Rolle. Die Gesamtazidität des Bieres läßt sich mit violetttem Lackmuspapier nicht

ermitteln, denn wenn auf einem solchen Papier die neutrale Rk. erreicht ist, so sind die sauer reagierenden Bestandteile des Bieres erst zum Teil neutralisiert. Die in der Litteratur verzeichneten — mit „violettem“ Papier erhaltenen Zahlen für die Azidität der verschiedenen Biere sind nicht mit einander vergleichbar, da Lackmuspapiere von verschiedener Farbennüance angewendet wurden, die nicht näher angegeben ist. Vf. bezweifelt nach seinen Verss., ob es möglich sein wird, 3 ccm N-Alkali pro 100 g Bier für die Zukunft als Grenzzahl festzuhalten. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. 20. 579—83. München.)

HAEFCKE.

Adolf Ott, *Über die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten.* (Fortsetzung.) II. Amphotere Reaktion des Bieres während der Titration mit Normalalkali und Ursache derselben. Dieser Teil der Arbeit behandelt zunächst die quantitative Bestimmung von P_2O_5 , bezw. Alkaliphosphaten, sowie von freier S. neben Phosphaten auf titrimetrischem Wege mit Lackmuspapier als Indikator. Die amphotere Rk. des Bieres beim Titrieren mit N-Alkali beruht darauf, daß die primären Phosphate in sekundäre übergeführt werden. $KH_2PO_4 + KOH = K_2HPO_4 + H_2O$. Primäres Kaliumphosphat reagiert auf Lackmuspapier ausgesprochen sauer; sekundäres Phosphat dagegen alkal. Schon nach dem Zusatz des ersten Tropfens Alkali zu einer Lsg. von primärem Kaliumphosphat muß neben der s. Rk. eine alkal. vorhanden sein. Bei weiterem Zusatz von Alkali muß die erstere immer mehr abnehmen, letztere dagegen immer mehr zunehmen. Für jeden beliebigen Punkt zwischen beiden Grenzen stellte Vf. sich Lackmuspapiere her, auf welchen die Fl. eben neutral reagiert. Die Farbennüance der betreffenden Papiere läßt sich durch eine bestimmte Zahl ausdrücken, so daß man jederzeit in der Lage ist, dieselbe zu kontrollieren. Es ist das die Zahl, welche angiebt, in welchem Verhältnis primäres und sekundäres Kaliumphosphat in einer Lsg. beider Salze vorhanden sind, oder mit anderen Worten: es ist die Zahl, welche angiebt, welcher Bruchteil von dem ursprünglich in einer Fl. vorhandenen primären Phosphate durch den Zusatz von N-Alkali in sekundäres Phosphat umgewandelt ist, wenn die Fl. auf dem betreffenden Papier gerade neutral reagiert. Vf. unterscheidet eine fünffache Anwendung, deren diese Lackmuspapiere mit genau festgestellter Neutralzahl fähig sein müssen. Dieselben werden eingehend besprochen. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. 20. 593—96. München.)

HAEFCKE.

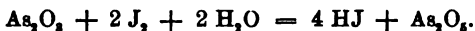
L. Magnier de la Source, *Über die Bestimmung von Weinstein in Weinen.* Die erste Methode beruht auf Verdunstenlassen von 10 ccm Wein über konzentrierter Schwefels. Indessen bereitet man eine Lsg. (S) aus 1 g Weinstein in 100 ccm W., die man mit 10—12 ccm A. versetzt hat, und fügt noch einen Überschufs reinen Kaliumsulfats hinzu. Diese Lösung wird filtriert; 10 ccm davon läßt man auf den Weinrückstand tropfen, wobei alle in alkoh. W. l. Extraktivstoffe, mit Ausnahme des Weinstains und K_2SO_4 , sich auflösen. Man filtriert, wäscht das kleine Filter mit der Fl. (S.) nach. Die Rückstände löst man in w. W. u. titriert die Acidität mit Barytw. Nach einem zweiten Verf. werden 100 ccm Wein auf dem Wasserbade, nachdem ca. 1,5 g K_2SO_4 zugefügt waren, bis auf 15 ccm verdampft. Nach 48stündigem Stehenlassen dekantiert man durch ein kleines Filter ab und wäscht die Krystalle mit der Lsg. S. aus. Dann folgt die Titration mit Barytw. (Rev. intern. falsific. 10. 195—96. Nov. u. Dez. 1897.)

PROSKAUER.

H. Causse, *Bestimmung des Phenylhydrazins.* Arsens. wirkt auf Phenylhydrazin unter B. von N und Phenol, oxydierend ein, während eine entsprechende Menge Arsens. in arsenige S. verwandelt wird. In essigsaurer Lsg. verläuft diese Rk. quantitativ nach der Gleichung:



Ein Teil arsenige S. entspricht dann 0,5454 Phenylhydrazin. Durch Bestimmung der arsenigen S. mittels Titration mit Uran oder mit Jod läßt sich die Menge der entstandenen arsenigen Säure ermitteln. Die Titration mit Jod verläuft nach der Gleichung:



Ein Teil Jod entspricht also 0,3897 Teilen As_2O_3 . — Die zu der Bestimmung des Phenylhydrazins notwendigen Legg. sind folgende: 1. Eine Leg. von 125 g Arsens. in einem Gemisch von 450 g H_2O und 150 g konz. HCl. Nach dem Abkühlen wird die filtrierte Leg. auf 1 l mit Eg. aufgefüllt. — 2. Eine zehntelnormale Jodlösung. 1 ccm = 0,0127 J. — 3. Eine Leg. von 200 g NaOH in 1 l W. Die Leg. muß schwefelfrei sein. — 4. Eine in der Kälte gesättigte Natriumdicarbonatlg. — 5. Stärkewasser und Phenolphthalein. — *Ausführung der Bestimmung:* 0,2 g Phenylhydrazinchlorhydrat werden mit 60 ccm der Arsenleg. in einem Kolben (500 ccm) zusammen mit einer Platinspirale gegebener Leg. mäsig am Rückflußkühler erhitzt, bis die Gasentw. aufhört. Dann wird zum Sieden erhitzt. Nach 40 Min. läßt man erkalten, giebt 200 ccm H_2O hinzu, neutralisiert mit NaOH bis zur Färbung des Phenolphthaleins, säuert mit HCl an, giebt 60 ccm Dicarbonatlg. und 3—4 ccm Stärkew. hinzu und titriert mit Jod. Eine Reihe von Bestimmungen ergeben im Mittel: 56 ccm Jodlg. Hiernach wird gefunden: 0,759 Base. Theoretisch verlangt die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ 0,747.

Die Methode läßt sich auch bei Verb. von Aldehyden und Phenylhydrazin anwenden. Fettaldehyde werden vorher wegen der Einw. auf Arsens. entfernt, bei aromatischen Aldehyden kann die Bestimmung mit der Verb. selbst vorgenommen werden. (C. r. de l'Acad. des sciences 125. 712—14. [8/11*. 1897.]) HESSE.

Ferdinand Ulzer, *Über Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Säure-, Verseifungs- und Jodzählbestimmung in der Analyse der Fette.* 1. Säurezahl. Abweichend von den bisherigen Vorschlägen empfiehlt Vf. für Öle mit sehr geringer Säurezahl, 20—30 g in eine Schüttelflasche zu bringen, mit ca. 100 ccm säurefreiem A. zu überschichten, etwas Phenolphthalein zuzufügen und unter kräftigem Umschütteln mit $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{5}$ N.-Lauge zu titrieren. — 2. Verseifungszahl. Zur warmen Verseifung empfiehlt Vf. 2—2,5 g mit 25 ccm alkoh. $\frac{1}{2}$ N.-Lauge in einem Kolben aus gutem Glase $\frac{1}{2}$ Stde. lebhaft zu sd., zur k. Verseifung das von HENRIQUES empfohlene Verf. — 3. Jodzahl. Hier werden mindestens 100% J.-Überschuß u. 6-stündige Einw. gefordert. Die J-Leg. soll nur so lange benutzt werden, als 25 ccm derselben 35 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. verbrauchen. Im übrigen sind die WOLFFBAUER'schen Kautelen einzuhalten. (Vergl. Österr.-ungar. Z. Zucker-Ind. und Landw. 1897; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4. 299—301. 20/11. 1897.) HEFELM.

L. de Koningh, *Bestimmung von Zucker in Kakaopräparaten.* Man wägt 16,35 g ab und fügt 100 ccm W. hinzu. Nach tüchtigem Umrühren während 10 Minuten wird die Leg. in ein 50—55 ccm Maßkölbchen filtriert bis zur Marke 50, alsdann 5 ccm Bleiessig zugefüllt und nach gutem Durchschütteln und Filtrieren die Leg. im 22 cm-Rohr des Polariskops beobachtet. Mischt man 16,35 g Rohrzucker mit 100 ccm W., so nimmt das Vol. um 10,2 ccm zu. Enthält die Probe polarimetrisch 47% Zucker, so nehmen die $16,35 \times 0,47 = 7,68$ g ein Vol. von 4,8 ccm ein. Um den wahren Zuckergehalt zu erhalten, ist 47 mit $\frac{100 + 4,8}{100}$ zu multiplizieren. Diese Berechnung ist wahrscheinlich nicht korrekt, genügt aber für den praktischen Zweck vollkommen. (Z. angew. Ch. 1897. 713. 1/11. [Okt.] London.) HEFELMANN.

Julius Diamant, *Über die Polarisation von Melassen und Osmosewässern.* Zur Klärung der Legg. wird in der Praxis allgemein ein eben hinreichendes Quantum

Bleieisig benutzt, was in manchen Fällen schwer vorher zu bestimmen ist. Jeder Überschufs alteriert aber die Polarisation und ist kaum vollständig wieder zu entfernen, ohne die Ergebnisse zu stören. Auf einfache und rasche Weise läßt sich jedoch Pb mittels Zinkstaub im Filtrat vom Pb-Nd. als Metall quantitativ abscheiden. Nach dem Filtrieren erhält man eine absolute bleifreie Lsg., die außerdem — aus noch unaufgeklärten Gründen — viel heller ist, als die nur mit Bleieisig geklärte Fl. Die Ggw. von Zn-Salzen ist ohne störenden Einfluß auf die Genauigkeit der Polarisation des Zuckers und der übrigen in Betracht kommenden Stoffe. (Chem.-Ztg. 21. 981—82. 24/11. 1897.)
HEFELMANN.

G. Bruhns, *Reduktion des Kupferoxyduls mit Methyl- oder Äthylalkohol.* (Zur gewichtsanalytischen Inertzuckerbestimmung.) Zum Abfiltrieren des Cu_2O -Nd. benutzt Vf. ein Papierfilter, verbrennt dasselbe in einer Pt-Schale von 7 cm Durchmesser, erhitzt die Schale zur Rotglut, bedeckt sie mit einem Blech, das in der Mitte ein kleines Loch mit etwas vertieften Rändern besitzt, und tröpfelt während des Glühens mit kurzen Pausen 1 ccm Methylalkohol mittels einer bis an die Marke gefüllten 2 ccm-Pipette ein. Dann entfernt man die Flamme und läßt noch 1 ccm zufließen, um das h. Cu vor Oxydation zu schützen. Zuletzt zündet man die Dämpfe an und läßt nach dem Erlöschen der Flamme die Schale erkalten und wägt. 99%ig. A. erfüllt den Zweck weniger gut. Der Methylalkohol muß asche- und säurefrei, sowie möglichst wasserfrei sein. (Z. f. öff. Ch. 3. 573—75. 24/11. [4/11.] 1897. Köln a/Rh.)
HEFELMANN.

Georg Buchner, *Beitrag zur Wachsuntersuchung.* I. „Indisches“ und „chinesisches“ Wachs zeigten, ohne dafs bei genauester Unters. irgend ein Zusatz nachgewiesen werden konnte, folgende für Bienenwachs völlige abnorme analytischen Zahlen (A = Indisches Wachs; B = Chinesisches Wachs):

	Säurezahl	Ätherzahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl	F. Grade	Jodzahl
A 1.	6,10	77,20	83,30	12,1	65	10
A 2.	6,01	76,11	82,12	12,6	66	10
B 1.	7,55	86,15	93,70	11,4	66	—
B 2.	6,28	83,82	90,20	13,9	—	—
B 3.	6,40	90,30	96,70	15,6	—	—
B 4.	5,33	90,28	95,61	17,9	62—63	—
B 5.	8,72	111,45	120,17	12,78	—	—
B 6.	7,51	84,63	92,14	11,26	—	—
B 7.	9,74	107,66	117,4	11,06	—	—

Die indischen Proben waren etwas härter und glänzender wie Bienenwachs und zeichneten sich durch einen hohen Grad von Plastizität aus; zwei Proben zeigten deutlichen Fliedergeruch. — II. K. DIETERICH erhielt bei h. Verseifung von Bienenwachs nach HÜBL höhere Zahlen, als bei k. Verseifung nach HENRIQUES und bezeichnete das HÜBL'sche Verf. als nicht immer zuverlässig. Vergleichende Verss. Vf.'s ergaben, dafs reines Bienenwachs sowohl nach dem h., als nach dem k. Verf. verseift, nahe übereinstimmende Zahlen liefert, die innerhalb der für die Beurteilung maßgebenden Grenzen liegen, wenn das angewandte Bzn. bei dem k. Verf. hochsd. ist. Das HÜBL'sche Verf. liefert etwas niedrigere Säurezahlen, dagegen etwas höhere Ätherzahlen. Bei dem k. Verf. nach HENRIQUES ist die Verwendung von Petroleumbenzin, Kp. 100—150°, unerlässlich. HÜBL's Verf. führt schneller zum Ziele. Wachsproben, die nach HÜBL bis 17,5 Säurezahl ergeben, sonst aber normal befunden

werden, sind nicht zu beanstanden. (Z. f. öffentl. Ch. 3. 570—73. 24/11. [27/10.] 1897. München. Öff. Lab. Vf.'a.)

HEFELMANN.

Herman Poole, *Über die Bestimmung von Fett und Casein in Fäzes*. Alle bisher vorgeschlagenen Verff. liefern nach Vf.'s Verss. irrige oder doch ungenügend genaue Werte. Es ist vor allem zu berücksichtigen: 1. die Trennung des Fettes vom Cholesterol und 2. die Trennung des Caseins von den Epithelzellen u. anderen fremden Körpern. — 1. Fettbestimmung. Man trocknet das A.-Extrakt nahezu bei 100° und dann vollständig bei 110°, verseift den Rückstand mit alkoh. KOH-Lsg., wobei eine kleine Menge ungelöst bleibt, nimmt die Seife mit W. auf, ad. den A. weg, filtriert und schüttelt das Filtrat mehrmals mit Ä. aus zur vollständigen Entfernung des Cholesterols. In dem Trockenrückstand der Seifenlsg. bestimmt man wie üblich die gebundenen Fettss. und rechnet diese auf Butterfett um. — 2. Caseinbestimmung. Man extrahiert die Fäzes nacheinander mit Ä., W. und A. und trocknet den Rückstand. Dieser wird über Nacht mit einem Gemisch von 30 Tln. HCl und 70 Tln. W. bis 50° digeriert, wobei das Casein gel. wird. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat verdampft und im Rückstand N nach KJELDAHL bestimmt und daraus Casein berechnet. (Journ. Amer. Chem. Soc. 19. 877—81. Nov. [24/11.] 1897.)

HEFELMANN.

Amann, *Bestimmung des Indikans im Harn*. An Stelle der bekannten Oxydationsmittel (Hypochlorite, Hypobromite, Permanganat) kann man vorteilhaft Natriumpersulfat verwenden. Bestimmung: 20 ccm Harn werden mit einigen Tropfen H_2SO_4 , 5 ccm Chlf. u. 5 ccm wss. Natriumpersulfatlsg. (10%,ig.) gelinde geschüttelt, wobei sich der gebildete Indigo in Chlf. löst und dasselbe mehr oder weniger blau färbt. Diese Methode ist viel empfindlicher, wie die früheren. Eiweiß wird dabei durch das Persulfat nicht gefällt. Gleichzeitig liefern die Persulfate mit Skatol dieselben roten bis violetten Färbungen, wie die anderen Oxydationsmittel. Diese Farbstoffe gehen jedoch nicht in das Chlf. über, sondern verbleiben in der wss. Lsg., aus deren mehr oder weniger intensiven Färbung man einen Schluss auf den Skatolgehalt des Harnes ziehen kann. (Rép. de Pharm. 1897. 437; Pharm. Centr.-H. 38. 816. 2/12. 1897.)

V. SODEN.

M. Barth, *Die Methode der Untersuchung von Süß- und Südweinen*. Als Ref. der Stuttgarter Süßweinkommission bringt Vf. einen erschöpfenden Bericht über den gegenwärtigen Stand der Süß- und Südweinunters. und zugleich in vielen Stücken eine Kritik der amtlichen Anweisung zur Unters. des Weines, sowie der von WINDISCH in seinem Buche über Weinunters. niedergelegten Anschauungen über die richtige Ausführung der Extraktbestimmung in den erwähnten Weinen. WINDISCH hatte behauptet, daß die Tabelle von HALENKE und MÖSLINGER nicht einmal für Moste zutreffende Resultate liefere, geschweige denn für Süßweine, welche Ansicht vom Vf. energisch bekämpft wird. Das Referat gipfelt in folgenden Leitsätzen:

1. Der Extraktgehalt des Süßweines wird aus D. des ursprünglichen Weines und D. des alkoh. Destillates unter Zugrundelegen der HALENKE-MÖSLINGER'schen Tabelle für den Trockengehalt der Moste berechnet. Nur für diese Berechnungsweise gelten die Beurteilungsnormen, welche durch die Süßweinuntersuchungen der letzten Jahre gewonnen worden sind. Bei trockenen Weinen mit weniger als 4 g Gesamt-extrakt in 100 ccm findet die Extraktbestimmung nach dem für gewöhnliche Weine amtlich vorgeschriebenen direkten gewichtsanalytischen Verf. statt.

2. Die Bestimmung des Gesamtzuckers geschieht für gewöhnlich nach ALLIHN-MEISSL; sie kann auch nach dem verbesserten gewichtsanalytischen Verf. von KJELDAHL erfolgen. Bei Weinen mit 4 und mehr als 4 g zuckerfreiem Extrakt in 100 ccm und bei solchen Weinen, in denen die Lävulose überdie Dextrose um 3 und mehr als 3 g in 100 ccm überwiegt, muß der Gesamtzucker aus der nach SOXHLET-SACHSSE erfolgenden maß-

analytischen Bestimmung von Dextrose und Lävulose nebeneinander berechnet werden. In allen anderen Fällen ist das ALLIHN-MEISSEL'sche und das polarimetrische Verf. unter Benutzung der von HALENKE und MÖSLINGER angegebenen Formeln für die Bestimmung von Dextrose und Lävulose nebeneinander anwendbar. Ein gutes, rein gewichtsanalytisches Verf. zur Bestimmung der Dextrose und Lävulose nebeneinander existiert z. Z. noch nicht. (Verr. Vf'a. hierüber sind seit längerer Zeit im Gange. D. Ref.) Das KJELDAHL'sche Verf. mit verschiedenen Mengen FEHLING'scher Kupferlösung ist für diesen Zweck nicht anwendbar. Bei Angabe der Zahlen für Gesamtzucker, Lävulose und Dextrose in einem Analysenattest ist das Verf. namhaft zu machen, nach welchem diese Zahlen gewonnen worden sind.

3. Ein für alle Fälle der Süßweinunters. geeignetes Verf. zum Nachweise und zur Bestimmung etwa vorhandenen Rohrzuckers ist die Inversion von 75 ccm Wein durch 5 Minuten langes Erhitzen mit 5 ccm HCl von D. 1,19 im Wasserbade auf 65–70°. (Die Versammlung der Bayer. Chemiker acceptierte jedoch den Vorschlag MÖSLINGER's, „daß als Inversionsverf. 10 minutenlanges Erwärmen auf 70° mit 2% Oxala. an Stelle des bisherigen Verfs. angenommen werden soll.“ D. Ref.)

4. Die P_2O_5 -Bestimmung in Süßweinen geschieht nach deren Ausgärung (nach der Entgeistung mit einer Spur gärkräftiger Weinhefe. D. Ref.) in dem mit Na_2CO_3 und KNO_3 gewonnenen Versuchsrückstände nach dem Mo-Verf.

5. Die Glycerinbestimmung hat für die Süßweinanalyse insofern besonderen Wert, als sie einen Anhalt für die Vorteile darüber bietet, wie viel von dem vorhandenen A. durch Mostgärung entstanden ist, und ob demgemäß kein nachweisbarer Alkoholsatz stattgefunden hat, oder ob der betr. Süßwein in Wirklichkeit nur ein durch Alkoholsatz stumm gemachter Most, oder ob die Gärung für einen normalen Süßwein allzu früh durch Alkoholsatz abgebrochen ist. — In der Diskussion erhebt JANKE Bedenken gegen zu weitgehende Schlüsse aus dem bekanntlich sehr unreinen analytischen Weinglycerin. (Forsch.-Ber. üb. Lebenam. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 282–91. Nov. [2/8.* Landshut] 1897. Kolmar. Landw.Vers.-Stat.) HEFELMANN.

P. Fritzsche, *Zur Untersuchung von Feuerungsanlagen*. Für genaue Unters. von Feuerungsanlagen ist es erforderlich, die entstandenen Abgasmengen zu kennen. Ist es nicht thunlich, zur Berechnung derselben die Zus. des Brennstoffs zu bestimmen so kann man auch die Abgasmengen aus einer Analyse der Abgase berechnen. Enthalten die Abgase n Vol.-% CO_2 , so entweichen für je 1 kg reinen Kohlenstoff 1,854 cbm CO_2 und $1,854 \frac{100-n}{n}$ cbm O und N. Dies gilt annähernd für Koks und Anthracit. Für andere Stoffe muß erst der Wasser- und Schwefelgehalt der Abgase bestimmt werden. Vf. stellt Formeln auf, welche die Berechnung der Abgasmengen mit ausreichender Genauigkeit erlauben. (Z. anal. Ch. 36. 669–71.) POSNER.

J. Treumann, *Über die Bestimmung des Flammpunktes in Mineralschmierölen nach den Vorschriften der preussischen Staatseisenbahnverwaltung, über die Mängel dieses Prüfungsverfahrens und die angeblichen Beziehungen zwischen der Entflammbarkeit und dem Werte der Mineralschmieröle*. Feste Beziehungen zwischen dem Flammpunkte der zur Schmierung der nicht unter Dampf gehenden Maschinenteile im allgemeinen und von Eisenbahnfahrzeugen im besonderen benützten Mineralöle und deren Gebrauchswert sind nicht nachweisbar, ja im Gegenteil können Schmieröle von relativ niedrigem Flammpunkte nicht selten den gleichen oder selbst einen höheren Gebrauchswert aufweisen, als Schmieröle mit erheblich höheren Flammpunkten. Die Annahme HOLDE's, daß niedrig entflammbare Öle in der Regel minderwertige Materialien seien, und daß die Flammpunktsbestimmung einen genügenden Anhalt für die Beurteilung der Verdampfbarkeit liefere, steht mit den praktischen Erfahrungen nicht im Einklange. Das von HOLDE zur Ermittlung des Flamm-

punktes als nicht empfehlenswert bezeichnete Verf. von BRENNEN-TREUMANN gestattet, bei einer großen Zahl von Ölen in einer gegebenen kurzen Zeit den Flammpunkt zu bestimmen, erfordert nur die Beschaffung billiger Geräte und ist endlich so einfach, daß es auch in weniger geübten Händen annähernd zuverlässige Ergebnisse liefert. Der weit kostspieligere und kompliziertere App. von PENSKY-MARTENS, den HOLDE empfiehlt, erlaubt weder ein so bequemes Arbeiten wie der vorige App., noch liefert derselbe eine größere oder doch erheblich größere Genauigkeit und Übereinstimmung der Versuchsergebnisse, wie Vf. an der Hand eigener und fremder Erfahrungen ausführlich nachzuweisen sucht. Die Praxis hat ergeben, daß beide Verff. bei exakter Ausführung sehr nahe übereinstimmende Werte liefern, und daß die Differenzen für die praktische Beurteilung von Schmierölen nicht von Belang sind. Es liegt also nach Vf's Ansicht kein Grund vor, die Flammpunktsbestimmung im offenen Tiegel aufzugeben und allgemein zu den geschlossenen App. von PENSKY-MARTENS überzugehen. (Z. f. öffentl. Ch. 3. 579—94. 24/11. [2/11.] 1897. Hannover. Öff. Lab. Vf's.)

HEFELMANN.

Sigismund Robertson, *Über eine neue Vorrichtung für analytische Bestimmungen im Soxhlet'schen Extraktionsapparat*. An Stelle der Papierpatronen benutzt Vf. ein Fläschchen mit durchlöcherter Boden, welches so lang ist, daß das obere Ende etwas über das Abflußansatzrohr des Extraktionsapp. hervorragt. Etwa 10 mm oberhalb des durchlöcherter Bodens ist eine Einschleifung angebracht, wodurch eine kleine Filtrierpapierhülse mittels dünnen Platindrahtes am Fläschchen befestigt wird. Auf das obere u. untere Ende des Fläschchens passen Glaskappen, von denen die untere nur dann gut aufliegt, wenn das Fläschchen mit der Papierhülse versehen ist. Die Hülse muß etwas niedriger, wie die Glaskappe sein, damit sie von derselben vollständig bedeckt ist. Vor der Extraktion werden Fläschchen, Papierhülse und Glaskappen bei 100° getrocknet und gewogen und nach Einführung der zu extrahierenden Substanz wieder gewogen. Darauf wird das Fläschchen, ohne die Kappen, in den Extraktionsapp. gebracht, nach beendeter Extraktion bei 100° getrocknet, mit den trockenen Kappen versehen und gewogen. Verlust ist gleich Fett. (Arch. Hyg. 30. 318; Apoth.-Ztg. 12. 751. 13/11. 1897.)

V. SODEN.

Technische Chemie.

C. H. Schilling, *Die vermehrte Anwendung des Asbestes in der Elektrochemie*. Vf. macht auf die Asbestpräparate (Diaphragmen etc.) der Firma ALFRED CALMON, Hamburg, aufmerksam, welche infolge ihrer vollkommenen Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, Cl und SS. zu einer ausgedehnten Anwendung in der chemischen Technik (speziell Elektrochemie) berufen sind. Die bislang zu elektrochemischen Zwecken verwendeten gewöhnlichen Asbeste (sogen. Serpentinasbeste) haben im allgemeinen die Zus. $3\text{MgO} + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ u. werden durch Cl u. SS. folgendermaßen zers.:
a. Durch Cl: $3\text{MgO} + 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 12\text{Cl} = 3\text{MgCl}_2 + 6\text{HClO} + 2\text{SiO}_2$,
b. Durch HCl: $3\text{MgO} + 2\text{SiO}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$,
c. Durch H_2SO_4 : $3\text{MgO} + 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{MgSO}_4 + 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Diese letzteren Asbeste werden auch durch organische SS. mehr oder weniger rasch zerstört. (Elektrochem. Ztschr. 4. 175—76. 16/11. 1897.)

V. SODEN.

Konrad W. Jurisch, *Über den Einfluss des Salzzusatzes in der Ammoniaksoda-fabrikation*. (Schluß von 97. II. 1117.) SOLVAY verbrauchte 1874 beim Arbeiten ohne NaCl-Zusatz für 100 kg fertige Soda 194 kg Steinsalz; nach dem die SOLVAY'schen Carbonatoren 20 m hoch gebaut wurden, stellte sich der Salzverbrauch mit Salzzusatz auf 210 kg NaCl, ohne Salzzusatz auf 180 kg. Beim Arbeiten mit Salzzusatz werden

52% des Salzes ausgenützt, ohne Salzzusatz 60,7%. Die großen Mengen der Abfall-
laugen der Destillation werden in neuerer Zeit auf gefälltes CaSO_4 , CaCO_3 u. reine
Chlorcalciumlauge verarbeitet; in Syrakus scheint NaCl wieder gewonnen und in
Form von Soole in den Betrieb wieder zurück geführt zu werden; denn hier
stellt sich ein Salzverbrauch von 131 kg für 100 kg Soda, d. h. eine Ausnutzung von
83,3% heraus. — Beim Arbeiten mit Salzzusatz tritt der weitere Vorteil ein, daß
die CO_2 weit besser ausgenützt wird, 89,8% gegen 66,3% beim Arbeiten ohne Salz-
zusatz. Die Ausnützung im ersten Falle wurde sogar auf 92—97% gesteigert. Ähn-
lich vorzügliche Resultate erreicht man jetzt ohne Salzzusatz bei Verwendung 20 m
hoher Türme. Bei Salzzusatz wird auch der Kalksteinverbrauch vermindert, bei 18 m
hohen Türmen jedoch nur auf Kosten eines größeren Aufwandes an Salz. Mehr
Ersparnis gewährt aber die Erhöhung der Türme. Ähnlich wie auf den Kalkstein-
verbrauch äußert sich der Salzzusatz auf den Kalkverbrauch, hier ist jedoch gute
Aufsicht über die Destillationskolonne das beste Mittel gegen eine Materialverschwen-
dung. Für die Destillation mit Salzzusatz ist ein kleiner Vorwärmer und eine große
Hauptkolonne nötig, ohne Salzzusatz ist das Umgekehrte der Fall. Hinsichtlich des
Kohleverbrauchs gilt das für den Kalksteinverbrauch Gesagte. — Das Ausbringen
der Soda war durch das Verf. mit Salzzusatz, welches von 1876—1886 wohl allgemein
üblich war, kaum gesteigert worden. Die Tagesproduktion stieg auf 25 000 kg, durch
eine Abänderung in der Zuführung der ammoniakalischen Soole (Höherlegung der
Speiseröhre) stieg die Tagesmenge auf 30 000 kg, durch Erhöhung der Türme auf
20 m und Erweiterung des Durchmessers jedoch auf 40 000 kg im Jahre 1886, von
da ab verließ man den Salzzusatz wieder, weil man ohne Salzzusatz eine weißere,
reinere Soda erhält:

	Na_2CO_3	NaCl	Unl. Prozent	Fe_2O_3
Mit Salzzusatz, beste Soda (1880) .	98,5	0,61	0,546	0,007
Ohne Salzzusatz, gute Soda (1887) .	99,0	0,35	0,05	0,005—0,03.
(Z. angew. Ch. 1897. 713—17. 1/11. 1897. Charlottenburg.)				HEFELMANN.

Jurisch, Ammoniak soda. *Fabrikationsresultate des Systems Mallet-Boulouvard.*
Vf. veröffentlicht die Betriebsergebnisse einer nach diesem System arbeitenden franzö-
sischen Ammoniak sodafabrik. Für 100 kg Soda wurden 153 kg NaCl verbraucht.
(Z. angew. Ch. 1897. 749. 1/12. [4/11.] 1897. Berlin.) v. SODEN.

Berthelot, Über die mit Metall belegten Glasspiegel im Altertum. (Ann. Chim.
Phys. [7] 12. 451—59. Dez. 1897. — C. 97. II. 988.) HESSE.

R. Sendtner, Glasur für Steingutkrüge. Die NaCl -Glasur für Maßkrüge wird
oft so fehlerhaft hergestellt, daß sich Krusten von NaCl im Gewicht von 15—20 g
ansetzen, welche dann das Bier verderben. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez.
z. Hyg. etc. 4. 303. [2/8.* 1897. Landshut.] München. Kgl. Unters.-Anst.) HEFELM.

**Witter und Zuschlag, Bemerkungen zur Trennung des Silbers vom Gold nach
dem Verfahren von Netto.** Nach der Mittheilung von HERING (Berg.-Hüttenm.-Ztg.
56. 355; C. 97. II. 989) kann man nach dem NETTO'schen Verfahren durch An-
säuern einer silberhaltigen Cyankaliumlg. das Silber fällen, während das Gold voll-
ständig in Lsg. bleibt. Das ist nicht richtig. Bei Ggw. von Silber fällt das Gold
vollständig aus, und nur bei Abwesenheit von Silber bleibt ein Teil des Goldes ge-
löst. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 56. 405—6. 26/11. 1897.) BODLÄNDER.

**C. H. Pellet, Über die Natur des in den Zuckerrohrsäften, den Rohrzucker-
melassen, sowie in den Derivaten des Sorghums enthaltenen reduzierenden Zuckers.**
Im ersten Theile der Arbeit: „Art des in den Rohrsäften enthaltenen reduzierenden
Zuckers; Einfluß von Bleiessig und essigsäurem Blei auf Invertzucker etc.“, kommt

Vf. zu dem Resultate, daß die in den Zuckerrohrsäften vorhandenen Zucker aus Dextrose und Lävulose in variablen und solchen Mengen gebildet sein können, daß ihr Drehungsvermögen niedriger, gleich oder höher als dasjenige des Invertzuckers ist, und zwar bei Verwendung von neutralem, mittels Essigs. neutralisiertem, essigsaurem Blei. Bei Anwendung von Bleiessig, sogar wenn man die Lsg. ansäuert oder den Überschufs von Blei entfernt, wird das Drehungsvermögen mit oder ohne Fällung von Lävulose verändert, was den Glauben erwecken kann, als habe eine Abnahme von Lävulose stattgefunden. Man wird daher zu der Annahme verleitet, daß nur noch Dextrose vorhanden sei, während noch Lävulose da ist. Einzelne Zuckerrohrsäfte, die sehr wenig reduzierenden Zucker besitzen, können eine geringe Menge Lävulose enthalten, u. im allgemeinen bestehen die in den oberen Teilen der Stauden enthaltenen reduzierenden Zucker aus mehr Lävulose als die Säfte aus den unteren Teilen. Deshalb hält Vf. es für wahrscheinlich, daß derselbe Fall bei Säften von jungem Zuckerrohr im Vergleich zu dem Durchschnittssaft von sehr reifem Zuckerrohr guter Qualität statthat. Die RITTMANN'schen Verss. über die Wirkung des Bleiessigs auf das Drehungsvermögen der Invertzuckerlegg. stimmen im allgemeinen mit den vom Vf. erlangten Ergebnissen überein; letztere zeigen zudem, daß Zusatz von A. das Fällen der Lävulose erleichtert und die Rechtsdrehung erhöht. Bei der Analyse gewisser Melassen, worin man eine sehr geringe Menge von Lävulose fand, kann ein Teil derselben mittels Bleiessig gefällt worden sein. Dieser Fehler fällt bei Verwendung von neutralem Bleiacetat fort, und deshalb schlägt Vf. vor, wie es SWOBODA versucht hat, mittels Essigs. neutrales Bleiacetat (300 g i. l. + Essigs. bis zur Lackmusneutralisation) anzuwenden.

Verss. über die Wirkung der Alkalien, namentlich des Kalkes, auf die reduzierenden Zucker im Zuckerrohr ergaben, daß sich die letzteren wie der dem Krystallzucker zugesetzte Invertzucker verhielten. Auch PRINSEN GEERLIJS ist zu dem nämlichen Resultat gelangt; seine Resultate zeigen, daß in einem Zuckerrohrsaft reduzierender Zucker in variabler Menge als Dextrose u. Lävulose vorhanden sein kann, dessen Drehungsvermögen sich um dasjenige des Invertzuckers bewegt.

Im Durchschnittssaft, selbst aus reichem Zuckerrohr, welcher aus reduzierenden Zuckerarten besteht, die mehr oder weniger Lävulose als Dextrose enthalten, können diese in einem Verhältnis zugegen sein, daß das Drehungsvermögen bei gleicher Temperatur sehr nahe demjenigen des Invertzuckers liegt. Ebenso finden sich in der Melasse reduzierende Zucker von analogen Eigenschaften, und wenn zu den reduzierenden Zuckern, die vom Zuckerrohr stammen, noch Invertzucker infolge der Arbeitsmethode hinzukommt, so kann der reduzierende Zucker der Zuckerrohrmelassen ein Drehungsvermögen haben, welches dem des Invertzuckers sehr nahe kommt. Auch die Bestimmung des krystallisierbaren Zuckers in den Melassen muß mit der neutralisierten Bleilösung ausgeführt werden. In einzelnen Melassen muß man die Raffinose bestimmen, namentlich in solchen, die nach der Gärung mit gewöhnlicher Bäckerhefe (oder anderen Hefen, die keine wesentliche Einwirkung auf die Raffinose zeigen), eine auffallende Rechtsdrehung darbieten. Die reduzierenden Zucker aus Zuckerrohr oder seiner Melasse gären ganz ebenso gut, wie Invertzucker.

Die Berechnung der in den Säften des Zuckerrohrs oder den daraus entstandenen Melassen enthaltenen Lävulose- und Dextrosemengen läßt sich aus folgenden Gleichungen vornehmen: $x = R - y$ und $y = \frac{RL - D}{L + 0,793}$, worin x die Lävulose und L ihr Drehungsvermögen, y die Dextrose (Drehungsvermögen 0,793) und $-D$ die Differenz zwischen dem wirklichen krystallisierbaren Zucker und der direkten Polarisation bedeutet. (Bull. de l'Inst. égypt. N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 39. 237—38. 244—51. 260—64. 10/11. 17/11. 24/11. 1897.)

PROSKAUER.

J. Pinette, Der Kognak des Handels — kein Weindestillat, sondern ein Weindestillationsprodukt. Der Roh-Kognak wird in einer A.-Stärke von 60—70 Vol.-% gewonnen, muß also entweder mit W. oder mit verd. A. verd. werden. Nach dem Lagern in Fässern werden die Prodd. mit 2—3%, zuckerhaltigen Körpern versetzt, um den Geschmack zu verbessern und schließlich mit Caramel aufgefärbt, eventuell auch mit einer geringen Menge alten Südwein adouciert. Hieraus geht hervor, daß Kognak als Weindestillationsprod. zu erachten ist, nicht als Weindestillat. Schließlich weist Vf. noch auf die bekannten Lücken betr. der Unters. u. Beurteilung von Kognak hin, welche eine sichere Verfolgung von gefälschten Prodd. zur Zeit noch unmöglich machen. (Z. f. öftl. Ch. 3. 578—79. 24/11. [9/11.] 1897. Bremen. Öff. Lab. Vf.'s.) **HEFELM.**

Otto Reinke, Über Eiweiß- und Glutintrübungen des Bieres. a. Die Eiweißtrübung bei Anwendung neu verzinnter Filtersiebe. Durch Einwirkung von Eisensalzen, Kupfersalzen, Zinksalzen auf Bier treten Ausscheidungen der Stickstoffkörper des Bieres ein, auch durch Einw. von metallischem Kupfer und Zinn, teils wohl durch direkte B. von den Salzen, teils auch infolge elektrischer Erregungen. Der Filterfabrikant kennt sehr wohl diese so entstehenden Eiweißtrübungen, denn neuerdings sind den Bierfiltern noch Konstruktionen beigelegt, durch welche ermöglicht wird, das im Filter längere Zeit gestandene, trübe gewordene Bier zum Einlauf des Filters zurückzuführen und klar zu filtrieren. Neuerdings wird aber bei Anwendung neu gelöteter, frisch verzinnter Siebe beobachtet, daß sich dieselben in der Aufлагestelle der Filtermasse schwarz färben, daß sich die Biere in kurzer Zeit trüben. Vermutlich sind hier zum Verzinnen Zinnchlorürlsgg. benutzt, doch sind noch nach der Fertigstellung Zinnsalze eingeschlossen geblieben, die sich bei der Reinigung der Siebe nicht haben entfernen lassen. Nun, beim Filtrieren treten die Einww. auf das Bier auf. Es ist also peinliche Reinigung der Siebe mit Soda, dann mit sehr verd. Salzsäure, dann wieder mit Soda und Verkürzung der Einwirkungszeit auf das zu filtrierende Bier geboten; für die Fabrikanten ist eventuell eine Änderung ihres Verzinnungsverfahrens geboten. Die Eiweißtrübung selbst in solchem Biere ist sehr übel. Bei 45—60° C. tritt zwar Erhellung des fast milchig erscheinenden Bieres ein, bei 50° C. wird das Bier meist blank, zuweilen bei intensiver Einw. der Siebe auf das Bier auch kaum heller als bei 50° C. Bei Erkalten auf 40° C. wird das Bier zwar wieder trübe, doch die stark milchige Trübung ist wie gewöhnlich bei allen Glutintrübungen erst wieder bei 0° C. zu erreichen.

b. Eiweißtrübungen bei Anwendung des Carbonisierens. Wenn Biere mit Kohlens. übersättigt werden, treten auch zuweilen Eiweißtrübungen auf; auch zeigt sich diese Erscheinung manchmal später bei pasteurisierten Bieren. Mit Recht sieht der Nordamerikaner beim Carbonisieren der Biere darauf, daß das Bier, sei es untergäriges oder obergäriges Bier, vor dem Imprägnieren mit Kohlens. und Filtrieren erst auf + 1° C. abgekühlt wird. Auch im Winter bei starkem Frost beobachtet man Eiweißtrübungen des öfteren in den der Kälte exponierten Versandbieren.

c. Eiweißtrübungen im gelagerten Biere, besonders nach dem Pasteurisieren. Die Eiweißausscheidungen in den pasteurisierten Bieren nach einigem Lagern sind ja bekannt und gefürchtet. Die Anwendung von stickstoffarmen Malzen, von nicht zu gipsreichen Wässern beim Brauen, die Einführung besonderer Sadverf., auch Gär-, resp. Lagerungsverf. zur Ausscheidung der Stickstoffkörper, resp. zum weiteren Abbau der gel. Stickstoffkörper sind ja zur Genüge bekannt. Nur darauf möchte ich aufmerksam machen, daß ganz feine Trübungen pasteurisierter Biere, auch hervorgerufen durch die obigen Ursachen, die unangenehmsten sind. Es zeigt hier sich kein Sediment, das Bier wird, auf 40° C. erwärmt, zwar heller, aber nicht ganz blank, bei 50° C. fast blank, die feinen suspendierten Körnchen bleiben schweben. (Wchschr. Brauerei 14. 609.)

Bibliographie.

- Arnold, C.**, Repetitorium der Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen, sowie des Arzneibuches für das Deutsche Reich. 8. Auflage. Hamburg 1897. 8. Leinenband. Mark 6.
- Baker, C. F.**, Course of practical Chemistry for Medical Students. London 1897. 8. 48 pg. Mark 2,70.
- Basin, J.**, Leçons de Physique. (3 volumes.) Vol. I: Pesanteur, Chaleur. Paris 1897. 8. 360 pg. av. figures. Mark 2,50.
- Bokorny, T.**, Lehrbuch der Chemie für Militärbildungsanstalten. Leipzig 1897. gr. 8. Mit Holzschnitten. Mark 4,50.
- Lehrbuch der Chemie für Realschulen und Realgymnasien (mit kurzer Charakteristik der wichtigsten Mineralien). Leipzig 1897. gr. 8. Mit Holzschnitten. Mark 4,50.
- Borgmann, E.**, Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. 2., gänzlich neu bearbeitete Auflage von T. W. FRESSENIUS. Wiesbaden 1898. gr. 8. XV und 226 SS. mit 2 Farbendrucktafeln und 24 Holzschnitten. Mark 4,60.
- Chomienne, C.**, Fabrication de l'Acier et procédés de Forgeage de diverses Pièces. Paris 1897. 8. 300 pg. av. 33 planches et 59 figures. Mark 8,50.
- Comptes rendus du 2. Congrès international de Chimie appliquée, organisé par l'Association des Chimistes de Sucrierie et de Distillerie de France et des Colonies, réuni à Paris du 27. Juillet au 5. Août 1896. Rédigés par F. DUPONT.** 2 volumes (I: Industrie du Sucre, de l'Alcool et des Fermentations. II: Industries agricoles, Chimie agricole, Analyses officielles, Appareils de précision). Paris 1897. 8. 774 et 224 pg. Chaque volume 7.
- Craandijk, M. M.**, Tabelle zur raschen und sicheren Bestimmung der Trockensubstanz in Milch aus spezifischem Gewicht und Fett, auf Grund der Formeln W. FLEISCHMANN's berechnet. Bremen 1897. gr. fol. 4 SS. Mark 1.
- Dellinghausen, N.**, Grundzüge der kinetischen Naturlehre. Heidelberg 1897. gr. 8. VIII u. 520 SS. Mark 10.
- Dupouy, J. R.**, Etude des Propriétés oxydantes de certains laits et remarques sur l'emploi de la résine de Gaïac comme Réactif des Agents d'oxydation. Bordeaux 1897. gr. in-8. 74 pg.
- Dürre, E. F.**, Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. Übersichtliche Darstellung aller Methoden der gewerblichen Metallgewinnung, eingeleitet durch eine ausführliche Schilderung aller in Betracht kommenden Eigenschaften der Metalle und ihrer Verbindungen. (2 Teile.) Teil I. Halle 1897. gr. 8. Mit 1 Porträt und zahlreichen Abbildungen. Mark 10.
- Eber, W.**, Gang der qualitativen Harnanalyse. Berlin 1897. 1 Tafel in-fol. M. 0,50.
- Eichel, J.**, Über Untersuchungen von Nahrungs- und Genußmitteln. Metz 1896. 4. 14 SS. Mark 1,20.
- Eissler, M.**, The Metallurgy of Gold. Including concentration, chlorination and extraction by Cyanide and assaying, melting and refining of Gold. 4. edition, enlarged. London 1897. 8. 700 pg. with 25 plates and numerous illustrations. cloth. Mark 16,80.
- Engelmann, T. W.**, Tafeln und Tabellen zur Darstellung der Ergebnisse spektroskopischer und spektrophotometrischer Beobachtungen. Leipzig 1897. gr. 8. 2^{te} kolorierte Spektraltafeln in je 10 Exemplaren mit 4 SS. Text und 2 Tabellen. Mark 1,80.
- Fileti, M.**, Tavole di Analisi chimica qualitativa. 6. edizione. Torino 1897. 8. 59 pg. c. 14 tavole. Mark 3,20.
- Fischer, F.**, Taschenbuch für Feuerungstechniker. Anleitung zur Untersuchung und Beurteilung von Feuerungsanlagen und Brennstoffen. 3., umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1897. 8. 128 SS. mit Abbildungen. Leinenband. Mark 3.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Verfahren u. Apparate. Alphonse Huillard, Paris, Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen dünnflüssiger Massen. Das Trockengut wird in einen Behälter eingefüllt, in welchen von oben her die endlose Bahn aus Metallgaze eintaucht. Beim Durchgang der Bahn durch diesen Behälter nimmt sie in ihren Maschen das Gut in Tröpfchen auf, welche auf dem Wege durch die Trockenkammer ihre Feuchtigkeit verlieren und in Gestalt trockener Häutchen die Maschen ausfüllen. Diese Häutchen gelangen schliesslich unter Bürsten, welche sie von der Bahn abbürsten. (Patentbl. 18. 780. DRP. 94 046. 17/1. 97.)

Elektrochemie. Kalker Werkzeugmaschinenfabrik L. W. Breuer, Schuhmacher & Co., Kalk, Schweißverfahren mit Hilfe des elektrischen Stromes. Das Verfahren hat den Zweck, die nach der Methode des Patentes 72 802 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 315) auf der Oberfläche zu erhitzenden Metallstücke zum Schweißen im Elektrolyt geeignet zu machen. Die zu schweißenden Metallstücke werden vor dem Eintauchen in den Elektrolyt durch ein Schmiedefeuer, Gas oder dergl. durch und durch bis nahe oder bis zur vollen Schweißtemperatur (auf Weissglut) erhitzt. Beim Eintauchen in den Elektrolyt wird dann durch den elektrischen Strom nur die Steigerung der Erhitzung auf Schweißtemperatur oder die Erhaltung derselben und das sofortige metallische Blankmachen der Schweißflächen bewirkt. Es ist daher möglich, die durch und durch weichen Metallstücke im Elektrolyt durch Druck zu schweißen, gegebenenfalls zu formen (Patentbl. 18. 738. DRP. 93 717. 6/2. 96.)

Marie François Xavier Fuchs, Belfort, Primärelement mit filterartigem Behälter für den Depolarisator. Der filterartige Behälter befindet sich in dem unteren Teile des Batteriegefäßes. Als Depolarisator wird Bleisulfat, als Elektrolyt ein Alkalichlorid oder ein Gemisch von mehreren Alkalichloriden verwendet. Das Bleisulfat kann allein als Pulver oder in Stücken, mit einem Alkalichlorid, Lehm und Gummilackfirnis zusammengemischt u. gebrannt benutzt werden. Im letzteren Falle darf der filterartige Behälter aus einer einfachen, durchbrochenen Platte bestehen, die durch einen niedrigen Cylinder in gewisser Entfernung über dem Boden des Batteriegefäßes gehalten wird. Durch die Anordnung des Filters soll ein Auskrystallisieren des entstehenden Alkalisulfats innerhalb der depolarisierenden Masse vermieden werden. (Patentbl. 18. 752. DRP. 94 140. 28/11. 96.)

Méry de Contades, Paris, Behälter zur Aufnahme der positiven Elektrode von Sammlerbatterien. Die den metallischen Leiter umgebende wirksame Masse wird von einem aus zwei Hälften gebildeten Behälter umgeben, welcher aus porösem Material hergestellt sein kann und perforiert ist. Die Ränder beider Hälften werden durch elastische Bänder zusammengehalten. Dadurch, daß die Behälterhälften ineinander greifen, kann beim Ausdehnen der wirksamen M. ein Austreten derselben aus dem Behälter nicht stattfinden. (Patentbl. 18. 753. DRP. 94 167. 9/1. 97.)

Thonwaren. Otto Bock, Berlin, Heizvorrichtung für kontinuierliche Kammeröfen. (Patentbl. 18. 760. DRP. 93 747. 22/10. 96.)

E. Cramer, Berlin, Vorrichtung zur Herstellung von Dachziegeln auf Strangpressen. Diese Vorrichtung dient dazu, das Nachschneiden der aus Packeten hergestellten Ziegel zu vermeiden. Zur Erreichung dieses Zweckes sind im Mundstück außer den Kernen zwei Arten von breiten Messern angeordnet, welche den ausgepressten Strang in Platten und Leisten zerlegen. (Patentbl. 18. 746. DRP. 93 953. 13/5. 96.)

Franz Voitländer, Kronach, Stanzöl für keramische Zwecke. Das Stanzöl besteht aus einer Mischung von 88% hellem Naphtaöl (D. 0,870—0,895), 6% Sulfur-Olivöl und 6% Rüböl. Das Öl soll sich für jede in der Porzellanfabrikation vorkommende Stanz- u. Pressarbeit eignen. (Patentbl. 18. 746. DRP. 94 297. 23/7. 96.)

Leder u. Papier. C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., Verfahren zum Gerben von Häuten u. Fellen unter gleichzeitiger Anwendung von Chromsäure und Milchsäure. Das Verf. gründet sich auf die Beobachtung, daß Milchsäure in Ggw. milchsauren Salze zusammen mit chromsauren Salzen, bezw. Chroms., außerordentlich geeignet sind, eine gute Chromgerbung zu bewirken, da Milchsäure sehr leicht Chroms. schon in der Kälte unter Ablagerung von Chromoxyd zu reduzieren vermag. Dabei wirkt die Milchsäure als sehr milde S. bei dem Prozeß auf die Haut, gleichzeitig gut schwellend, ohne die Faser zu schädigen, das Gemenge von Milchsäure und chromsauren Salzen dringt wegen seiner großen Viskosität sehr leicht in die Haut ein, ferner kann unter Einhaltung der passenden Verhältnisse die Chromgerbung leicht in einem Bade ausgeführt werden. (Patentbl. 18. 291. DRP. 91822. 23/6. 96.)

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim am Rhein, Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen unter Anwendung von Chromsäure und milchsauren Salzen. Bei Ausführung des durch das Hauptpatent geschützten Verfahrens empfiehlt es sich, die Milchsäure in Form ihrer Salze anzuwenden, weil die freie S. die Häute zu stark schwellt. Außerdem ist es von Vorteil, die Milchsäure- u. Chromsäureverbb. nicht in einem Bade, sondern nach einander in zwei Bädern zur Anwendung zu bringen. Durch diese beiden Abänderungen des Verf. des Hauptpatentes wird die Schwellung auf das richtige Maß zurückgeführt und außerdem eine beträchtliche Ersparnis von Chrom erzielt. (Patentbl. 18. 754. DRP. 94291. 30/3. 97. Zus.-Pat. zu 91822 vom 23/6. 96. vgl. vorstehend.)

The Publishing, Advertising and Trading Syndicate Limited, London, Verfahren zur Herstellung von luft- und fettgedichtetem Papier. Gewöhnliches Papier wird mit einer Lsg. getränkt, welche man erhält, indem man 1 kg Kollodiumwolle in 8 kg Holzgeist löst und 0,3—1,0 l Ricinusöl zusetzt. (Patentbl. 18. 758. DRP. 94230. 26/4. 96.)

Louis Capazza, Brüssel, Verfahren zur Herstellung von Papier, welches mit Metallstift beschrieben wird. Bei der Herstellung des Papiers wird im Holländer dem Papierzeug Zinkoxyd in erforderlicher Menge zugesetzt. (Patentbl. 18. 758. DRP. 94231. 13/5. 96.)

Organische Verbindungen, verschiedene. Gustav Wendt u. Johannes Lehmann, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der aliphatischen Kreosotester. Die aliphatischen Kreosotester werden einige Zeit mit etwas überschüssiger konz. Schwefelsäure geschüttelt oder verrührt, wobei die Temperatur nicht über 150° steigen soll. Die Salze der so erhaltenen Sulfos. aliphatischer Kreosotester stellen II. Antiseptica für den menschlichen Gebrauch dar, die bei schneller intensiver Wirkung frei von toxischen Eigenschaften sind. Die neuen Salze üben weder in konz. Lsg., noch in Pulverform irgend welche Reizwirkung, selbst nicht auf Schleimhäute aus und sind völlig frei von Kreosotgeruch. (Patentbl. 18. 732. DRP. 94078. 27/11. 96.)

Berichtigung.

Eduard Buchner u. Rudolf Rapp, Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. In dem Referate S. 70 über die Arbeit der genannten Autoren (nach Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2680) Z. 5 u. 6 vom Anfang muß es heißen: „Bei Verwendung von frischer Münchener untergäriger Bierhefe versagte die Methode in mehr als 30 Einzelfällen niemals. (Red.)“

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band I.

Nr. 3.

19. Januar.

Apparate.

J. R. Erskine Murray, *Über eine neue Form eines Luftthermometers von konstantem Volum, welches den Gesamtdruck direkt zeigt und in Temperaturgrade eingeteilt werden kann.* Das Gefäß *A* (Fig. 8) wird mit Luft gefüllt; bei allen Messungen wird durch Heben oder Senken des Niveaufäßes *C* das Volum des Quecksilbers bis zur Marke *D* so eingestellt, daß immer dasselbe Volum Gas in dem Gefäß *C* vorhanden ist. Das kapillare Stück *D E* ermöglicht eine genaue Ein-

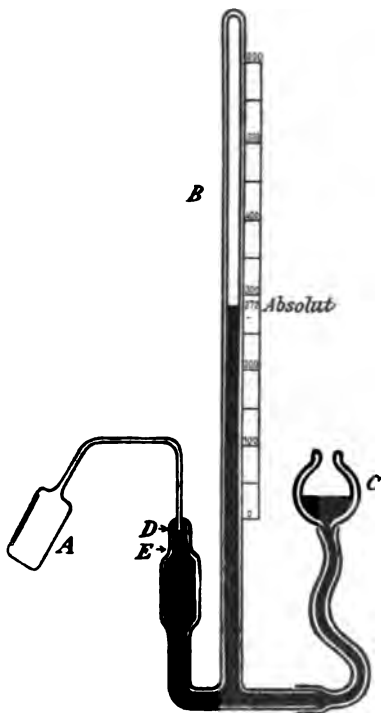


Fig. 8.

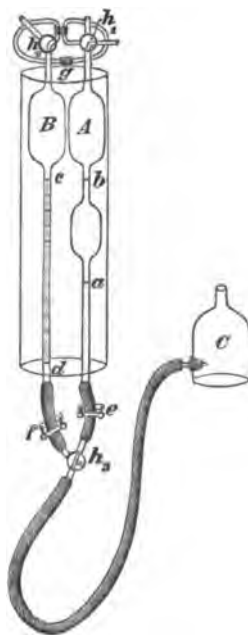


Fig. 9.

stellung des Quecksilbers. Bei konstantem Volum ist der am Barometerrohr *B* abzulesende Druck direkt der absoluten Temperatur proportional. Durch Bestimmung eines Punktes der Skala bei *B*, etwa durch die Temperatur des schmelzenden Eises, kann man auf der Skala direkt die Temperaturen auftragen. Über *B* muß immer leerer Raum sein. (The Journ. of Physical Chem. 1. 714—17. Nov. 1897.) BODL.

Otto Bleier, *Über vier neue Methoden der Gasabmessung.* I. Eine neue Kompensationsmethode. Dieselbe besteht darin, das Volum zu bestimmen, welches

ein mit Wasserdampf gesättigtes, eingeschlossenes Luftquantum einnehmen muß, um denselben Druck zu besitzen, wie das zu untersuchende Gasgemenge unter gleichen Verhältnissen. Letzteres wird nach Absorption jedes einzelnen Gasbestandteils immer wieder auf das Anfangsvolum zurückgeführt.

A u. *B* (Fig. 9) sind zwei Pipetten, die oben durch eine gebogene, nicht allzuenge Kapillare verbunden sind, und unten durch Schläuche, die Klemmschrauben *e* u. *f* und den Dreiweghahn *h*₃ mit der Druckflasche *C* in Kommunikation gebracht werden können. *A* faßt von *h*₃ bis *a* 100 ccm, von *b* bis *a* 20,5 ccm, *B* von *h*₃ bis *c* 100 ccm, von *d* bis *a* 1 oder 0,5 ccm, der genau geteilt ist. Das cylindrische Wassergefäß dient zur Herstellung gleichmäßiger Temperatur. Die Ausführung der Analyse

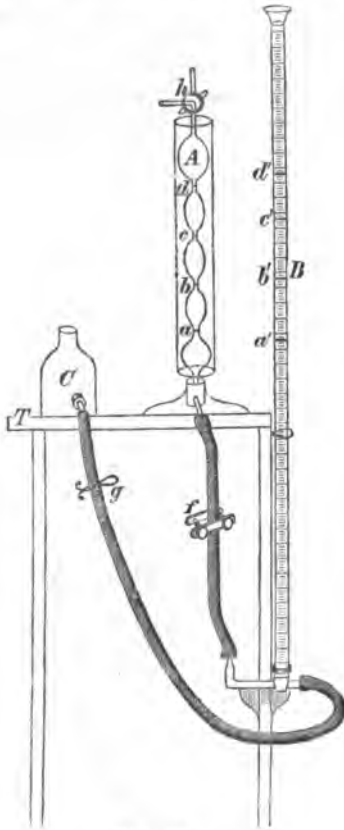


Fig. 10.

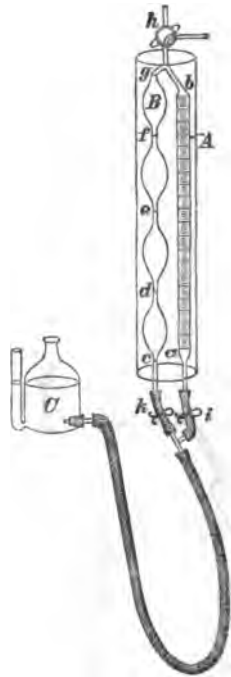


Fig. 11.

geschieht folgendermaßen: *B* wird bis *c* mit Luft von Atmosphärendruck, *A* bis *a* mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt. Nun wird durch *h*₁ und *h*₂ die Kommunikation von *A* u. *B* hergestellt, wobei der Flüssigkeitstropfen *g* ungefähr in der Mitte der Kapillare seine Ruhestellung einnimmt. Ist nun ein Teil des Gasgemisches absorbiert worden und wird wiederum die Kommunikation von *A* und *B* hergestellt, so wird eine Verschiebung des Flüssigkeitstropfens nach rechts stattfinden, und man muß, um ihn in seine frühere Lage zurückzubringen, die Luft in *B* um ein zwischen *c* und *d* ablesbares Quantum ausdehnen. Beträgt dies Volum z. B. 0,15 ccm, so ist

das Volum des absorbierten Bestandteils $\frac{100 \cdot 0,15}{100 + 0,15} = 0,1498\%$ gewesen. Temperaturschwankungen u. schädlicher Raum werden durch Gleichheit auf beiden Seiten kompensiert. Über die Bedeutung der Marke *b* siehe bei Methode III. u. IV.

II. Eine Modifikation der PETERSSON'schen Kompensationsmethode. Man kann in vorstehend beschriebenem App. durch Anwendung eines Kunstgriffes, bezüglich dessen auf das Original verwiesen werden muß, die Absorption mehrerer Bestandteile hintereinander vornehmen u. ablesen. Diese Modifikation läßt sich auch für die PETERSSON'sche Methode (Z. anal. Ch. 25. 467—78; C. 87. 22) benutzen, auch lassen sich beide Arbeitsweisen kombinieren.

III. Gasmessungen durch Bestimmung des Druckes (bei wechselndem Volum). Diese Methoden haben den Vorteil, die Verwendung von W. als Sperrfl. zu ermöglichen. Hierfür hat der Vf. den in Fig. 10 abgebildeten App. konstruiert. Die auf dem Arbeitstisch *T* stehende Gaspipette *A* ist in einen schweren, gußeisernen Fuß eingekittet u. mit Wassermantel umgeben; sie ist mit dem Manometerrohr *B* verbunden, das in Millimeter geteilt und vertikal an der Seite des Arbeitstisches befestigt ist. Beide stehen mit der Druckflasche *C* in Verb. Die Pipette endigt oben in einen Zweiweghahn *h* und ist durch Verengungen in mehrere Abschnitte geteilt, deren Volume zwischen den Marken *a, b, c, d* genau bekannt sind. Mit diesen Marken in gleicher Höhe stehen die Teilstriche *a', b', c', d'* des Manometerrohrs. Die Pipette wird durch Ansaugen völlig gefüllt und das Volum durch Heben von *C* bis *a* komprimiert. Dasselbe steht nun unter Barometerdruck vermehrt um die Wassersäule, die in *B* über *a'* steht. Nach Absorption des ersten Bestandteils erfolgt die Messung bei konstantem Volum, soweit die Teilung von *B* reicht. Sinkt das Sperrw. bei gesenkter Druckflasche nicht mehr bis *a*, so wird nun auf *b*, bezw. *c* oder *d* eingestellt. Diese Methode soll gegenüber der HEMPEL'schen verschiedene Vorteile haben.

IV. Gasmesseröhren mit Reserveräumen. Um auch bei Gasmessungen unter konstantem Druck eine ein bestimmtes Volum umfassende Graduierung auch für andere Volume anwenden zu können, dient der dritte App. (Fig. 11). Die Gasbürette besteht aus zwei Schenkeln, von denen der eine *A* röhrenförmig und von *a* bis *b* geteilt ist. Der Raum von *a* bis *b* enthält ebenso wie die einzelnen Räume zwischen den Marken *c, d, e, f* 20 ccm, der Raum von *f* bis *g* beträgt 18, der obere von *b* bis *g* 2 ccm, so daß das Gesamtvolum 100 ccm beträgt. Die Messungen erfolgen wie vorher mit Hilfe der Druckflasche *C*, u. zwar für Volume von 80—100 ccm bei der Marke *e*, für 60—80 ccm bei *d* etc. Kleinere Volume als 2 ccm können nicht gemessen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2753—59. 13/12. Oktober 1897. Wien.)

POSNER.

H. Pauli und L. Pincussohn, *Eine neue Form von Diaphragma zur Elektrolyse*. Die allgemein gebräuchliche Thonzelle von hoher cylindrischer Form als Diaphragma ist unbequem, weil dieselbe, namentlich bei stark erhitzten und bewegten Fll., ihre Stellung leicht verändert, und weil der elektr. Prozess sich schlecht beobachten läßt. Diese Nachteile werden durch die neue Konstruktion (Fig. 12) vermindert, indem der Boden der neuen Zelle, welcher eine große Flächenausdehnung besitzt, hauptsächlich als durchlässige Membran wirkt, und weil der durch einen Wulst verstärkte obere Zellenrand mittels vier vorhandener Löcher das Aufhängen der Zelle mit Hilfe von zwei durchgesteckten Metallstäben ermöglicht. Es können ferner die Elektrodenplatten leichter parallel gestellt werden, und an Stelle von Bechergläsern kann man Krystallisierschalen verwenden. Der App. (DRM. 83065. Fabrikanten W. HALDEN-WANGER, Charlottenburg) ist mit Vorteil zur WEYL'schen Methode der C-Bestimmung

im nicht zerkleinerungsfähigen Stahle benutzt worden. (Chem.-Ztg. 21. 1048—49. 15/12. 1897.) v. SODEN.

C. Aschman, Wasserstoffentwicklungsapparat (Fig. 13). *A* ist eine Filtrierflasche mit angesetztem Rohre am Halse (Inhalt 1500 ccm), welche zu $\frac{2}{3}$ mit verd. H_2SO_4 gefüllt wird. *B* ist ein voller Zinkcylinder von 6 cm Länge und 2 cm Durchmesser, welcher mit Hilfe einer Öse aus Kupferdraht an den Haken eines durch den Gummistopfen *C* gesteckten Glasstabes aufgehängt ist. Um H zu entwickeln, wird der Glasstab mehr oder weniger tief durch *C* in die H_2SO_4 eingetaucht. Die Entw. ist sehr regelmäÙig und anhaltend. Der App. eignet sich besonders für Reduktionen, z. B. Cu-Bestimmung bei Zuckeranalysen. (Chem.-Ztg. 21. 1049. 15/12. 1897.) v. SODEN.

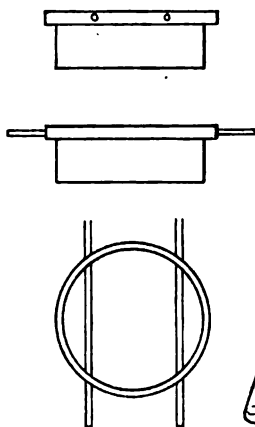


Fig. 12.

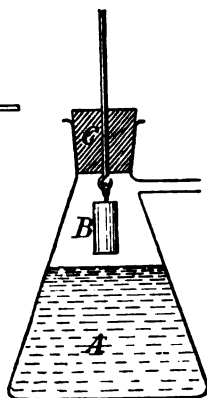


Fig. 13.

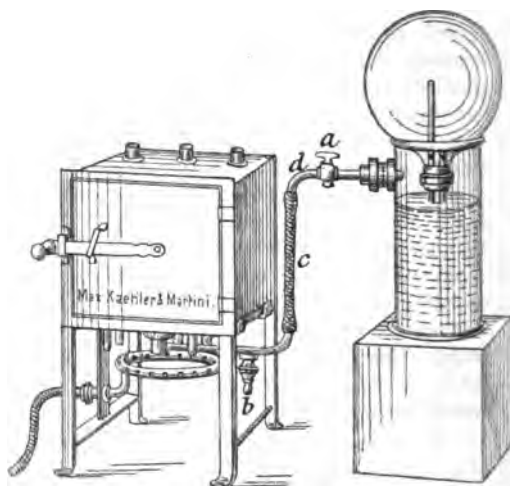


Fig. 14.

M. C. Schuyten, Ein neuer Trockenofen mit konstanter Temperatur. Der App. (Fig. 14) beruht auf der Anwendung des Prinzips des Wasserbades mit konstantem Niveau. Der Ofen hat eine doppelte Wand, die mit einem konstanten Wasserniveau durch Rohr *c* verbunden ist. Die Doppelwand wird möglichst hoch mit einer konz. Lsg. von sehr reinem $NaNO_3$, welches im Gegensatz zu Sulfaten oder Chloriden Cu wenig angreift, angefüllt. Um das während des Siedens der Salzlag. verdampfende W. zu ergänzen, wird der das reine W. liefernde App. so hoch gestellt, daß sein Wasserniveau in der gleichen Höhe der Salzlag., welche die Trockenkammer umgibt, sich befindet. Um die gewünschte konstante Temperatur ($98-105^\circ$) zu erhalten, erhitzt man die Salzlag., wobei Hahn *a* geschlossen ist; ist das Kochen im Gange, so öffnet man *a* und beobachtet, ob die verlangte Temperatur, z. B. 105° , erreicht ist. Ist dieses nicht der Fall, so wird so lange festes $NaNO_3$ zugefügt, bis das Thermometer 105° anzeigt. Ist die Temperatur zu hoch für den zu trocknenden Körper, so schließt man *a* und öffnet Hahn *b*, um eine gewisse Menge der Lsg. abzulassen, und wiederholt diese Operation ev. so lange, bis die richtige Temperatur erreicht ist. Ist der App. einmal richtig auf die gewünschte Temperatur eingestellt, so funktioniert er dauernd ohne weitere Regulierung der Flamme. — Zu beziehen durch M. KÄHLER & MARTINI, Berlin. (Chem.-Ztg. 21. 1049. 15/12. 1897.) v. SODEN.

Bürette mit Glashahn. Statt des gewöhnlichen Glashahns ist bei dieser Bürette ein Hülsenhahn angebracht, der vor jenem den Vorzug hat, nicht abfallen zu können. Die Konstruktion ist aus Fig. 15 leicht zu erkennen. Beim Gebrauche wird die Hülse um die senkrechte Achse gedreht. Auch als Ablaufhahn dürfte sich dieser neue Glashahn eignen (Fig. 16). Der App. wird von der Firma C. DESAGA (D.R.G.M. 81 108) in Heidelberg geliefert. (Chem.-Ztg. 21. 1041.) **ARENDT.**

W. P. Evans, Ein verbesserter regulierbarer, tropfsicherer Bunsenbrenner (Fig. 17). Auf ein ähnliches Prinzip wie MARSHALL (J. Soc. Chem. Ind. 16. 395; C. 97. II. 163) basiert der Vf. einen Bunsenbrenner, dessen Gaszufuhr durch herunterfallende Tropfen nicht verstopft werden kann. Der Cylinder des Brenners ist unten konisch erweitert u. wird auf den konischen Teil des Fußes aufgeschraubt. Durch Drehen der Schraube bewirkt man, daß ein mehr oder minder

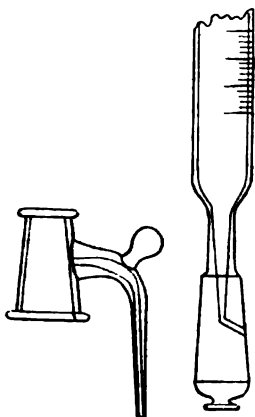


Fig. 15.

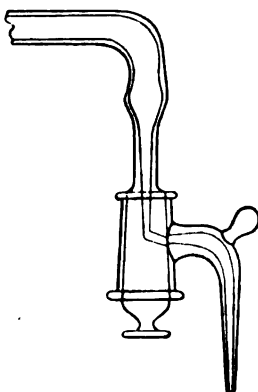


Fig. 16.

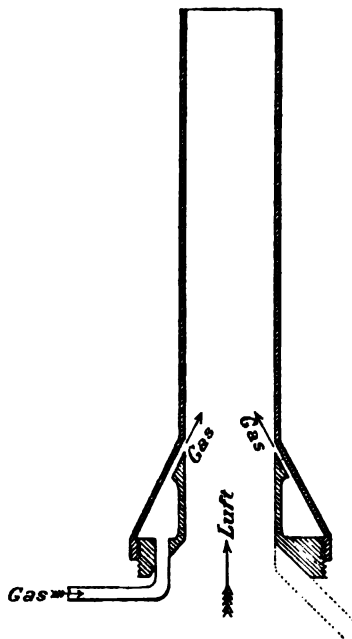


Fig. 17.

großer ringförmiger Raum für den Zutritt von Gas frei wird. Die Luft tritt von unten oder durch seitliche Löcher in den Mischungsraum. (J. Soc. Chem. Ind. 16. 863. London Section [1/11. 1897.]) **BODLÄNDER.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

D. Tommasi, Bemerkungen zur Notiz von Franchot: „Über den naszierenden Wasserstoff“. Vf. weist den Darlegungen von FRANCHOT (The J. of Phys. Chem. 1. 75; C. 97. I. 489) gegenüber auf seine früheren Arbeiten (vgl. C. r. de l'Institut des sciences de Milan 1877 u. 1878, Bull. Soc. Chim. Paris 38. 148; C. 82. 749) hin. Er beschreibt ferner einen noch nicht veröffentlichten Vers. der Reduktion des KClO_4 durch Elektrolyse mittels Zinkanode. Beim Elektrolysieren einer mit einigen Tropfen H_2SO_4 versetzten KClO_4 -Lsg. erhält man je nach der Natur der Anode eine Oxydation oder eine Reduktion des Salzes. Bei Platinelektroden konstatiert man die B. von Perchlorat an der Anode ohne eine Spur von Chlorid an der Kathode. Bei einer Platinkathode u. Zinkanode findet die B. von KCl nur an der Anode, aber nicht an der Kathode statt. Die Reduktion des KClO_4 kann in diesem Falle nicht dem H, sondern nur dem Zn zugeschrieben werden nach der Gleichung: $\text{KClO}_4 + 3\text{Zn} = \text{KCl} + 3\text{ZnO}$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 961—63. 5/12. 1897.) **HESS.**

D. Tommasi, Theorie der Kette mit Kohlenelektroden. In einem Artikel der *Electrical World* (v. 21. Nov. 1896) hat REED zu beweisen gesucht, daß in der vom Vf. früher (87. 209) beschriebenen Kette (Kohle — Kochsalzlg. — Kohle mit Bleisuperoxyd) der Strom durch die chemische Wirkung des NaCl, welches als Elektrolyt dient, auf das PbO₂, welches die eine der Kohlenplatten umgibt, erzeugt werde, während die andere Kohle bei geschlossenem Strom unangegriffen bleibe, also als einfacher Leiter dient. Wenn dies der Fall wäre, so müßte, wie der Vf. ausführt, die PbO₂-Elektrode der negative Pol, und die nach REED nicht angegriffene Kohle der positive Pol sein. Dies ist aber nicht der Fall, denn in Wahrheit bildet die mit PbO₂ bedeckte Kohle der positiven u. die andere Kohle (ohne PbO₂) den negativen Pol, welcher unter Zers. von H₂O angegriffen (gel.) wird. In der That hat COHEN neuerlich (*Z. f. Elektrochemie* 3. 424; C. 97. I. 956) gezeigt, daß, wenn man eine verd. Lsg. v. Schwefels. mit einer Kohleanode elektrolysiert, diese unter B. von CO₂ (70%) u. CO (30%) angegriffen wird. Auch der Vf. selbst hat in seinem *Traité théorique et pratique d'électrochimie*, S. 513, nachgewiesen, daß die Kohle sich leicht mit elektrolytischem Sauerstoff verbindet. [Beides ist schon seit 15 Jahren bekannt; s. BARTOLI u. PAPASOGLI, C. r. d. l'Acad. des sciences 94. 1339; C. 82. 470. Ref.] (*Bull. Soc. Chim. Paris* 17. 963—64. Dez. 1897.) ARENDT.

G. Carrara u. A. Minozzi, Über die Farbe der Ionen. Um zu prüfen, ob sich die Farbe der Lsgg. von Elektrolyten aus der Färbung der Ionen und der undissoziierten Moleküle berechnen läßt, untersuchten die Vff. die Färbungen der Lsgg. von wasserfreiem Kupfersulfat in Methylalkohol. Es wurde die Absorption mittels eines Spektrographen in verschiedenen Teilen des Spektrums gemessen und photographiert, und die Absorption wurde mit der der wss. Lsgg. gleicher Konzentration verglichen. Es ergab sich, daß bei großen Konzentrationen die Absorption in allen Teilen des Spektrums in den wss. Lsgg. größer ist, als in den methylalkoholischen Lsgg., daß aber in den verdünnteren Lsgg. das Umgekehrte eintritt. Der Schnittpunkt der Kurven liegt nicht in allen Teilen des Spektrums an der gleichen Stelle; für λ 668 bis 650 liegt er zwischen 10 und 20 Vol., für λ 622,5—640 zwischen 5 und 10 Vol. Lsg. auf ein Grammolekül. Die Leitfähigkeit von Kupfersulfat wurde in wss. und methylalkoholischer Lsg. bestimmt:

V	Wasser		Methylalkohol		V	Wasser		Methylalkohol	
	μ_{∞}	m	μ_{∞}	m		μ_{∞}	m	μ_{∞}	m
1,462	50,346	0,189	9,023	0,245	40,856	112,783	0,424	19,842	0,525
1,821	51,546	0,194	10,302	0,279	78,56	—	—	24,652	—
3,645	62,789	0,236	10,887	0,296	81,712	131,711	0,495	22,784	0,619
4,935	—	—	12,144	—	157,92	—	—	28,490	—
5,107	69,413	0,261	11,768	0,319	163,124	155,549	—	26,262	0,710
9,87	—	—	14,932	—	326,848	179,505	—	28,442	0,770
10,214	81,572	0,307	14,466	0,393	653,796	204,416	—	30,915	0,840
17,870	—	—	17,870	—	1307,392	229,469	—	31,769	0,860
20,423	95,983	0,361	17,204	0,467	∞	266	—	36,82	—
39,48	—	—	21,162	—					

Es bedeuten V die Liter Lsg., die ein Grammolekül enthalten, μ_{∞} die Leitfähigkeiten, m die Dissoziationsgrade. μ_{∞} wurde für die methylalkoholischen Lsgg. durch Extrapolation bestimmt. Nach der Siedepunktmethode wurde das Molekulargewicht der Lsgg. in Methylalkohol bestimmt. Es ergeben sich für Konzentrationen von 1,99, 3,54 und 3,97% für die Werte von μ die Zahlen 1,11, 0,75 und 0,71. Es findet also beim Kp. der methylalkoholischen Lsgg. B. größerer Molekülkomplexe

statt. Die Dissociation bei gewöhnlicher Temperatur ist nach den Leitfähigkeitsbestimmungen in methylalkoholischen Lsgg. immer größer, als in wss. Es läßt sich in den untersuchten Fällen kein einfacher Zusammenhang zwischen Dissociation und Farbe feststellen. (Gaz. chim. ital. 27. II. 455—67. Padua.) BODLÄNDER.

Gino Abati, *Über das Brechungs- und Dispersionsvermögen des Siliciums in seinen Verbindungen.* Die Unterss. von GLADSTONE ergeben, daß die Atomrefraktion des Siliciums sehr verschieden ist je nach der Natur der Verbb., aus deren Brechungsvermögen sie berechnet wird. Für die nach der Methode des Minimums der Abweichung vom Vf. ausgeführten Bestimmungen diente eine Spektrometer von HILDEBRAND. Als Atomrefraktionen der mit dem Silicium verbundenen Elemente wurden für die Berechnung die folgenden Zahlen benutzt:

$\frac{\mu_{H_a} - 1}{d}$	C	H	O (alkoholisch)	O (aldehydisch)	Cl	Br
$\mu_{H_a} - 1$	5	1,3	2,8	3,4	9,8	15,3
$(\mu_{H_a} + 2)d$	2,48	1,04	1,58	2,34	6,2	8,95

Bestimmt wurden die Brechungsindizes μ_{H_a} , μ_D , $\mu_{H\beta}$, $\mu_{H\gamma}$:

	Temp. Grade	D.	μ_{H_D}	$\mu_{H\gamma} - \mu_{H_a}$	Brechungsvermögen des Siliciums	
				d	(n-1)- Formel	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$ - Formel
Siliciumchlorid, SiCl ₄	22,9	1,47556	1,41257	0,00872	8,06	4,47
Siliciumbromid, SiBr ₄	23,5	2,77222	1,56267	0,00920	8,87	4,68
Siliciumäthyl, } Si(C ₂ H ₅) ₂	22,3	0,76819	1,42715	—	13,62	7,27
Siliciumäthyl, } Si(C ₂ H ₅) ₂	22,7	0,76890	1,42628	0,01732	13,38	7,13
Methylsilikat, } Si(OCH ₃) ₄ , normal	22,0	1,028037	1,36773	0,00887	7,31	4,37
Äthylsilikat, } Si(OC ₂ H ₅) ₄ , normal	20,0	0,9320	1,38210	0,01101	7,64	3,56
Propylsilikat, } Si(OC ₃ H ₇) ₄ , normal	22,7	0,9158	1,40159	0,01165	7,58	4,61
Hexapropyldisilikat, } Si ₂ (OC ₃ H ₇) ₆ , normal	22,6	0,97694	1,40759	0,1112	6,04	3,82
Kolloidale Kiesels. } Si(OH) ₄	24,1	1,004923	1,33380	—	10,04	5,73
in 2,153% ig. Lsg.						
Quarz, SiO ₂	0	2,65085	—	—	6,76	4,00
Tridymit, SiO ₂	15	2,304	—	—	6,79	4,18
Edelopal, SiO ₂ mit 10% Wasser	15	2,15	—	—	5,96	—

Es folgt hieraus, daß nach beiden Formeln sich große Abweichungen in der Atomrefraktion des Siliciums ergeben, daß diese also eine eminent konstitutive Eigenschaft ist. (Gaz. chim. ital. 27. II. 437—55. Padua.) BODLÄNDER.

Hamilton P. Cady, *Die Elektrolyse und die elektrolytische Leitfähigkeit gewisser in flüssigem Ammoniak gelöster Substanzen.* Es wurde für die Untera. der Leit-

fähigkeit von Legg. in fl. Ammoniak das käufliche Prod. angewandt und die Legg.

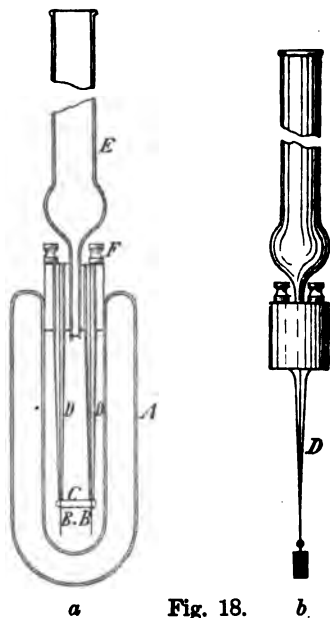


Fig. 18.

wurden in Gefäßen mit Vakuummantel A, Fig. 18, unter atmosphärischem Druck bei -34° der Elektrolyse unterworfen. Den Elektroden BB wurde der Strom durch die eingeschmolzenen Drähte D und die Klemmschrauben F zugeführt; durch Glasstäbe C wurden die Elektroden in bestimmtem Abstand von einander gehalten. Durch das mit Natronkalk gefüllte Rohr C entweicht der Dampf des Ammoniaks. Bei 12 Volt Spannung leitet das reine flüssige Ammoniak nicht, und bei 110 Volt und einer Oberfläche der Elektroden von 25 qcm und einem Abstand von 1 cm geht nur ein Strom von einigen Hundertstel Ampère. hindurch. Die Flüssigkeit wird, entgegen einer Angabe von BLEEKRODE, nicht blau. Nur wenn Natriumsalze in dem Ammoniak gelöst sind, tritt eine blaue Färbung durch Auflösung des metallischen Natriums im Ammoniak auf. Die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks beträgt 71×10^{-7} . Es wurde die Leitfähigkeit der Legg.

folgender Stoffe in flüssigem Ammoniak bestimmt.

KCl	KJ	KBr	KNO ₃	NH ₄ Cl	NH ₄ Br	NH ₄ J	NaBr
V nicht l.	100	120	100	50	50	50	150
μ —	178	179	124	98,5	132	155	158

NaJ	AgNO ₃	HgJ ₂	Hg(CN) ₂	Pb(NO ₃) ₂
V 150	140	150	130	130
μ 166	147	102	39	88

Die Leitfähigkeit der Salze ist also zum Teil größer, als in wssr. Legg.; die Äquivalentleitfähigkeit nimmt wie in wssr. Legg. mit der Verdünnung zu. Legg. von metallischem Natrium in Ammoniak leiten sehr gut, scheinen aber nicht elektrolytisch, sondern metallisch zu leiten. Es findet keine Gasentw. und keine sonstige erkennbare Rk. an den Elektroden statt, und die molekulare auf Na = 23 bezogene Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung von 3,8 auf 4,28 Volume von 448 auf 393 ab. — Die Messungen sind nur provisorisch; die Hauptschwierigkeit verursacht das Kochen des Ammoniaks an den Elektroden. (J. Phys. Chem. 1. 707—13. Nov. 1897.)

BODLÄNDER.

P. Walden, *Über ein neues, die DrehungsgröÙe steigerndes Mittel*. Durch Vers. an l-Äpfels., Weins., Weinsäuremonomethylester, Chinins., l-Mandels., d-Chlorbernsteins., l-Brombernsteins. und d-Amylessigs. in wss. und alkoh. Leg. ermittelt Vf., daß alkal. Uranylsalzlsg. eine erhebliche Steigerung der Drehung hervorruft. Diese Steigerung ist jedoch an die Ggw. einer freien Hydroxylgruppe gebunden und erreicht ihren Höhepunkt, wenn auf 1 Mol. der Oxya. mindestens 1 Mol. Uranylsalz und die zur Neutralisierung der Carboxylgruppen, sowie der mit dem Uranylrest verbundenen Säuremenge erforderliche Menge Alkali (ca. 4 Mol.) vorhanden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2889—95. 13./12. [7/12.] 1897. Riga. Polyt.)

FROMM.

B. Kuriloff, Über Gleichgewichte von Lösungen dreier Komponenten. Anwendung der Phasenregel auf das System β -Naphthol, Pikrinsäure und Benzol. Es wurde geprüft, ob Benzol mit Pikrins. und Naphtalin außer den beiden binären Pikraten $C_6H_7(NO_3)_3.OH.C_6H_6$ und $C_6H_7(NO_3)_3.OH.C_{10}H_7.OH$ noch andere Verbb. bildet. Dies ist nicht der Fall; es entsteht insbesondere auch kein Pikrat, welches Bzl. u. Naphtol zusammen enthält. Es wurden die Isothermen von Gemischen aller drei Komponenten in wechselnden Verhältnissen für 135, 120, 100 und 29,5° untersucht. Aus den durch zahlreiche graphische Darstellungen erläuterten Verss. ergeben sich folgende drei Quintupelpunkte. Bei 78,5° koexistieren die drei festen Phasen, Pikrins., Naphtholpikrat u. Benzolpikrat neben Leg. u. Dampf. Bei etwa 4° die drei festen Phasen, Benzolpikrat, Naphtolpikrat und Bzl. neben Leg. und Dampf, und bei derselben Temperatur koexistieren auch Benzolpikrat, Naphtol und Bzl. Pikrins. u. Naphtolpikrat koexistieren zwischen 78,5 und 111°. Pikrins. u. Benzolpikrat zwischen 78,5 u. 84,3°. Benzolpikrat u. Naphtolpikrat zwischen 4 u. 78,5°. Benzol u. Benzolpikrat zwischen 4 u. 4,15°, Benzol u. Benzolpikrat zwischen 4 u. 4,53°, Benzol u. Naphtol zwischen 4 und 4,33°, Naphtol und Naphtolpikrat zwischen 4 und 116°. (Z. physik. Ch. 24. 441—67. Amsterdam. 3/12. 1897.)

BODLÄNDER.

F. Wald, Notiz über eine sehr merkwürdige Erscheinung. Die von OSTWALD (Z. physik. Ch. 22. 289; C. 97. I. 1117) gegebene theoretische Deutung des Auftretens labiler Formen ist nicht haltbar. Man kann nicht behaupten, daß immer die näher liegende labile Form vor der stabilen entsteht, sondern muß den Satz dahin umkehren, daß nur diejenigen labilen Formen bekannt sind, die leichter als die stabilen Formen entstehen. Das Auftreten labiler und stabiler Formen ist auf die Oberflächenanziehung von Krystallen oder der Gefäßwände zurückzuführen. Labile Formen werden dann entstehen, wenn die zufälligen Nebenumstände die B. ihrer Krystalle mehr begünstigen, als die der Krystalle der stabilen Formen. (Z. physik. Ch. 24. 509—12. 4/10. 1897. Kladno.)

BODLÄNDER.

Hugo Schiff u. U. Monsacchi, Über Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen. II. Die Chloride der Äthylbasen. Es wurde geprüft, ob, ebenso wie bei B. der Legg. von Ammonsalzen (Z. physik. Ch. 21. 277; C. 97. I. 7), eine Kontraktion auch bei der Legg. der Salze von Äthylbasen eintrete. Äthylaminchlorhydrat hat D^{21}_4 . 1,2045 und löst sich bei 17° in 0,42 Tln. W. Es beträgt D^{21}_4 . der Legg.:

%	5	10	15	20	25	30	35
D^{21}_4 .	1,0039	1,0095	1,0150	1,0202	1,0253	1,0299	1,0343
%	40	45	50	60	65		
D^{21}_4 .	1,0380	1,0414	1,0441	1,0481	1,0496.		

Die Ausdehnung der Legg. steigt, auf 100 Volume bezogen, mit der Konzentration von 0,273 auf 7,016. Das Diäthylaminchlorhydrat hat D^{21}_4 . 1,047 15 u. seine Legg. haben die D^{21}_4 .:

%	4	6	7	12	14	16
D^{21}_4 .	0,999 44	1,000 06	1,000 34	1,002 07	1,0028	1,003 53
%	21	24	28	36	42	48
D^{21}_4 .	1,0066	1,006 75	1,0084	1,011 33	1,0130	1,014 08.

Hier ist die Dilatation bei der B. der Legg. geringer; sie steigt nur von 0,48 bis 1,296 zwischen 4 und 61,58%. In A. l. sich Diäthylaminchlorhydrat unter Kontraktion D^{16}_{16} . einer 22,83%igen Legg., in A. von D^{16}_{16} . 0,7947 ist 0,8417. Auch die alkoh. Legg. von Ammonsalzen, die sich in W. unter Dilatation lösen, bilden sich unter Kontraktion.

Das *Triäthylaminchlorhydrat* hat D_{21}^4 . 1,068 85, 1 Tl. W. l. bei 25—30° nahezu 1,5 Tle. des Salzes. D. der Legg. ist:

%	4	9	14	18	24	27
D_{21}^4 .	0,9984	0,9986	0,9995	1,000 57	1,0025	1,0037
%	32	36	40	45	48	54
D_{21}^4 .	1,0057	1,0075	1,0094	1,0118	1,0134	1,0157.

Die Dilatation steigt zwischen 4 und 57,26% von 0,229 auf 2,291. Das *Tetraäthylammoniumchlorid* hat D_{21}^4 . 1,0801, D_{21}^4 . der Legg. ist:

%	4	7	14	21	28	42	63
D_{21}^4 .	0,9988	0,9998	1,0017	1,0044	1,0085	1,0176	1,0366.

Die Volumausdehnung steigt zwischen 4 und 63% von 0,293 auf 1,112. Beim Eindampfen der Legg. tritt teilweise Zers. des Salzes ein. Die Kurven für die Dichten und die Dilatationen der vier Salze zeigen einen sehr unregelmäßigen Verlauf, so daß sich die Resultate nicht durch einfache Interpolationsformeln ausdrücken lassen. Bei gleicher molekularer Konzentration (1 Mol. auf 10 Mol. W.) sind die DD. und Dilatationen die folgenden:

	NH_4Cl	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HCl}$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HCl}$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{HCl}$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$
D.	1,0646	1,0309	1,0119	1,0110	1,0223
Ausdehnung	1,764	2,273	0,406	1,649	1,330.

Es hat sich keine einfache Beziehung zwischen Zus. und Dichte oder Volumausdehnung der fünf Salze ergeben. (Z. physik. Ch. 24. 513—21. 3/12. 1897. Florenz.)

BODLÄNDER.

Edm. Van Aubel, *Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und einigen physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten*. An zahlreichen, der Litteratur entnommenen Beispielen wird nachgewiesen, daß isomere Verbb. große Unterschiede in den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° u. 100° besitzen. Ersetzt man Wasserstoff oder Hydroxyl durch Chlor, Brom oder Jod, so sinkt die Wärmeleitfähigkeit, die spezifische Wärme u. die Verdampfungswärme u. die Verminderung der Zahlen ist beim Ersatz durch Brom stärker, als beim Ersatz durch Chlor und kleiner als beim Ersatz durch Jod. Die D. nehmen beim Ersatz durch Chlor, Brom oder Jod zu. Die Durchlässigkeit für Wärmestrahlen steigt bei der Substitution durch Halogene, die für X-Strahlen sinkt. Für die Änderung der Molekularwärmen bei der Substitution läßt sich kein einfaches Gesetz erkennen. Beim Übergang von einem primären A. zu der entsprechenden S. nehmen die Dichte und die Wärmeleitfähigkeit zu, während die spezifische Wärme und die Verdampfungswärme abnehmen. Bei den höheren Gliedern ändert sich aber die Wärmeleitfähigkeit beim Übergang von einem A. zur S. nicht. (Journal de Physique 1897. Sep. v. Vf.)

BODLÄNDER.

R. Greig Smith, *Flockung als Hilfsmittel der Laboratoriumsarbeit*. Es wird auf zahlreiche Fälle hingewiesen, in denen die Fällung und das Auswaschen von Ndd. dadurch erleichtert wird, daß die Legg. Elektrolyte, namentlich Ammonsalze, zugefügt werden. Hierher gehört die Fällung des Bariumsulfats, des Ammoniumphosphormolybdats, des Calciumoxalats etc. Bei der Fällung des Chlorsilbers ist Ggw. von etwas Aluminiumnitrat in der Leg. sehr vorteilhaft. Chlorammonium bewirkt bessere Koagulierung auch von solchen Ndd., die aus alkal. Leg. gefällt werden, z. B. von Schwefelnickel, Schwefelzink, Eisenhydroxyd, Magnesiumphosphat. Zusatz von Kaliumsulfat befördert die Fällung des Kupferoxyduls durch Glukose aus FEHLING'scher Leg. Die letztere giebt bessere Ndd., wenn man Ätzkali statt Ätznatron für die Herstellung verwendet. (J. Soc. Chem Ind. 16. 872—73. 30/11. Newcastle-Section. 30/11. [18/11.*] 1897.)

BODLÄNDER.

A. Ernest Taylor, Fällung von Salzen. Im Anschluß an die Unterss. von BANGROFT (J. Phys. Chem. 1. 34; C. 96. II. 914) und BATHRICK (J. Phys. Chem. 1. 156; C. 97. I. 153) bestimmte der Vf. die Löslichkeit von Kaliumchlorat bei 30 und 40° in Mischungen von W. mit A. und von W. mit Aceton, sowie von Natriumnitrat bei 30° in Mischungen von W. mit A. und von W. mit Aceton, ferner von Chlor-natrium und von Bromkalium bei 30 und 40° in Mischungen von W. mit A. Die Ergebnisse lassen sich durch Ausdrücke von der Form $(x + A) \cdot y^n = C$ darstellen. In den meisten Fällen müssen für dasselbe Salz verschiedene Konstanten gewählt werden, wenn die Mischung mehr als 50% A. enthält. x bedeutet die Gewichtsmenge A., und y die Gewichtsmenge Salz, die mit 1 Teil W. verbunden ist. Die Konstanten A, n und C wechseln im allgemeinen mit der Temperatur, dem gefällten Salz und dem Fällungsmittel, doch kann vielfach die eine oder die andere Konstante unter verschiedenen Bedingungen unverändert bleiben. Insbesondere ist die Konstante n unabhängig von der Temperatur und wechselt nur mit den Lösungsmitteln. (J. Phys. Chem. 1. 718—33. Nov. 1897. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

A. Colson, Über zufällige Ursachen der Nichtumkehrbarkeit chemischer Reaktionen. Die wechselseitige Verdrängung zweier SS., von denen eine frei, die andere als Salz vorhanden ist, ist eine umkehrbare Erscheinung, doch bedingen zuweilen sekundäre Rkk. eine Ausnahme hiervon. Vf. führt zwei solche Fälle an: Bringt man normale Phosphate, z. B. Na_3PO_4 , mit trockenem HCl in Berührung, so wird letzterer rasch absorbiert, indem er die Phosphora. verdrängt. Die zuerst in Freiheit gesetzte Orthophosphora. verwandelt sich jedoch in Pyrophosphora., so daß ein Faktor der Rk. verschwindet und die Umkehrung derselben unmöglich wird. Ebenso ist es bei der Einw. von H_2S auf Ag_2SO_4 . Die zuerst frei werdende Schwefels. zers. sich mit dem noch vorhandenen Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:



so daß schließlich kein Schwefelwasserstoff mehr vorhanden, ist u. die Umkehrbarkeit der Erscheinung aufhört. Thatsächlich zeigt das übrigbleibende Gas die Eigenschaften der schwefligen S. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 945—47. [6/12.* 1897.]) POWNER.

Rudolf Wegscheider, Untersuchungen über die Esterbildungen. Als Ergebnisse früherer Unterss. führt Vf. unter ausführlicher Litteraturangabe zunächst an: 1. Bei der Einw. von Jodalkylen auf saure Salze unsymmetrischer Dicarbons. wird jenes Carboxyl esterifiziert, welchem die größere elektrolitische Dissociationskonstante zukommt. — 2. Bei der Einw. von AA. auf Anhydride unsymmetrischer Dicarbons. wird ebenfalls das stärkere Carboxyl esterifiziert. — 3. Der Verlauf der Esterb. aus SS. und AA. bei Ggw. von Chlorwasserstoff wird nicht von den Dissociationskonstanten der SS. bestimmt. — 4. Der Verlauf der Esterb. aus S. und A. bei Ggw. von Chlorwasserstoff und der Verseifung der Ester mit Alkalien wird in analoger Weise von der Konstitution des Säuremoleküls bestimmt, u. zwar gemäß den von V. MEYER und seinen Mitarbeitern bei der Esterb. mit Chlorwasserstoff nachgewiesenen Gesetzmäßigkeiten. — 5. Die gleichartige Beeinflussung des Verlaufes der Esterb. aus S. und A. mittels Salzes. und der Verseifung der Ester mittels Alkalien kann durch die Annahme erklärt werden, daß bei diesen Rkk. eine intermediäre Anlagerung an die Carbonylgruppe des Carboxyls stattfindet.

Nach diesen Ergebnissen zerfallen die bisher untersuchten Esterifizierungsmethoden in 2 Klassen: bei den Methoden der einen Art (Esterb. aus Salzen und Jodalkylen, Säureanhydriden und AA.) besteht ein Zusammenhang mit der Stärke der Carboxyle, bei denen der anderen Art (Esterb. aus SS. und AA. bei Ggw. von HCl) ein Zusammenhang entsprechend den V. MEYER'schen Regeln. — Zu dieser zweiten Klasse gehört auch die Esterb. aus S. und A. bei Ggw. von H_2SO_4 , und teilt Vf. folgende

neue Verss. mit: 1. *Esterifizierung der Hemipins.* mit Methylalkohol, a) bei wenig H_2SO_4 , b) bei viel H_2SO_4 . — 2. *Esterifizierung der s-Tribrombenzoes.* mit Methylalkohol, a) bei wenig H_2SO_4 , b) bei viel H_2SO_4 . — 3. Einw. von methylschwefelsaurem Kali und Methylalkohol auf Hemipins. — 4. Einw. von Methylalkohol und H_2SO_4 auf SS. im status nascendi. — 5. Verseifung des neutralen Hemipinsäuremethylesters durch H_2SO_4 . — 6. Esterbildung aus Hemipins. und Methylalkohol allein. — 7. Anhydridbildung aus Hemipins. bei 100° . — 8. Verhalten der s-Tribrombenzoesä. gegen Methylalkohol bei 100° . — Aus diesen Verss. folgert Vf.: 1. Bei kurzer Einw. eines Gemisches gleicher Volume Methylalkohol und H_2SO_4 auf Hemipins. entsteht Hemipinsäureanhydrid, bei längerer Einw. in höherer Temperatur tritt fast völlige Veresterung ein; damit ist experimentell die Existenz von Zwischenreaktionen bei der Esterbildung erwiesen. — 2. Das Einwirkungsprod. von Methylalkohol allein auf Hemipins. ist verschieden von dem ersten Einwirkungsprod. des Methylalkohols auf die S. bei Ggw. von HCl oder wenig H_2SO_4 , dagegen identisch mit dem aus Hemipinsäureanhydrid und Methylalkohol entstehenden. (Monatshefte f. Chemie 18. 629 — 57. 30/11. [7/10.] 1897. I. Chem. Lab. Univ. Wien.)
Roth.

P. Rivals, Thermochemische Untersuchungen über einige gechlorte Verbindungen der Essigsäure-, Benzoesäure- und Salicylsäurereihe. Bei seinen thermochemischen Unters. hat Vf. meistens die Methode von BERTHELOT und MATIGNON angewandt. Die Arbeit zerfällt in drei Teile. Der erste Teil handelt in fünf Kapiteln über: I. *Gechlorte Essigsäure. Gechlorte Acetate.* — II. *Hydrolyse der Trichloroessigsäure.* — III. *o-Chlorbenzoesäure.* — IV. *Gechlorte Amide.* — V. *Gechlorte Säureester.* Der zweite Teil erstreckt sich auf den Vergleich der Chlorderivate des Acetaldehyds mit Acetylchlorid und dessen Chlorderivaten, ferner auf die thermochemische Unters. der Umwandlung der Aldehyde in SS. und auf die Unters. aromatischer Säurechloride. Dieser zweite Teil zerfällt in die Kapitel: VI. *Monochloraldehyd, Acetal und Monochloracetal.* — VII. *Chloracetylchlorid.* — VIII. *Aromatische Säurechloride.* Der dritte Teil der Arbeit behandelt die thermochemischen Eigenschaften isomerer, aromatischer Verbb. in den Kapiteln: IX. *Phthalylchlorid und Phthalid.* — X. *Salicylaldehyd und Saligenin.* — XI. *Acetosalkyl und Parasalkyl.* — XII. *Gechlorte Derivate des Salicylaldehyds.*

Der wesentliche Inhalt dieser einzelnen Kapitel ist bereits in mehreren Einzelabhandlungen des Vf.'s mitgeteilt worden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 190. 560. 625. 627; C. 95. I. 774. 827. 828; BERTHELOT und RIVALS, C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 1086; C. 95. II. 8; RIVALS, C. r. d. l'Acad. des sciences 190. 1117. 1218; C. 95. II. 9. 88; C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 480. 617; C. 96. I. 804. 842; C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1489. 1488; 123. 240; C. 96. II. 343. 346. 577; C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 368; C. 97. I. 589; C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 574; C. 97. II. 1141). Im ersten Kapitel beschreibt Vf. einige neue NH_4 -Salze, über welche noch nicht referiert worden war. Dieselben sind die folgenden: Neutrales Ammoniumchloracetat, $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2\text{NH}_4$, unbeständiges Salz, welches durch sd. W. unter B. von Glykolls. zersetzt wird. Das Salz addiert überschüssiges NH_3 unter B. von Verbb., welche den Salzen von Troost: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ und $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ analog sind. — Saures Ammoniummonochloracetat, $2\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}$, entsteht, wenn man eine sehr konz. Lsg. der reinen S. mit der gleichen Gewichtsmenge derselben S., nachdem sie mit NH_3 neutralisiert ist, versetzt und auf -15° abkühlt, in schönen Krystallen. — Neutrales Ammoniumtrichloracetat, $2\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2\text{NH}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, bereits von DUMAS dargestellt. Verschiedene Autoren geben diesem Salz die Formel $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2\text{NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Wasserfreies, neutrales Ammoniumtrichloracetat, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2\text{NH}_4$, entsteht, wenn man das vorhergehende Hydrat im Vakuum über Kalk stehen läßt. — Saures Ammoniumtrichlor-

acetat, $2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4\text{H})\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsteht in gleicher Weise wie das entsprechende Salz der Monochloressigsäure.

Im zweiten Kapitel bespricht der Verfasser eingehend die Hydrolyse der Trichloressigs. (vgl. dazu C. 97. II. 1041). Aus dieser Untersuchung ergibt sich u. A. folgendes: 1. Die Neutralisationswärme eines Säuregemisches ist nicht gleich der Summe der Neutralisationswärmen der beiden SS. — 2. Die Lösungswärme eines Säuregemenges ist nicht gleich der Summe der Lösungswärmen der beiden SS. Durch diese Resultate der Unters. werden einige Abweichungen verständlich, welche Vf. bei der Zers. der chlorierten SS. durch W. erhalten hatte. Einige Zahlen in der vorliegenden Arbeit des Vf.'s stimmen daher nicht genau mit den früher (l. c.) angegebenen Zahlen überein. Wir stellen in der folgenden Tabelle die vom Vf. ermittelten neuen, korrigierten thermochemischen Daten zusammen, indem wir bezüglich der eingehenden Begründung derselben auf die früheren Arbeiten (l. c.) u. das vorliegende Original verweisen.

	Bildungs- wärme aus d. Elementen (Kohlenstoff- Diamant) cal.	Verbren- nungs- wärme pro Gramm Cal.	Molekulare Ver- brennungswärme	
			Konstant. Vol. Cal.	Konstant. Druck. Cal.
Feste o-Chlorbenzoesäure	+ 103	4693,6	734,0	734,0
Festes Monochloressigsäureamid	+ 88,9	2595	242,63	242,63
Festes Trichloressigsäureamid	+ 107,1	1021	165,9	165,2
Festes o-Chlorbenzoesäureamid	+ 61,6	5210	810,9	810,4
Monochloressigester	+ 129,75	4029	493,6	493,9
Dichloressigester	+ 130,70	2951	463,31	463,31
o-Chlorbenzoesäureester	+ 97,70	5773,4	1065,2	1066,4
Flüssiger Monochloracetaldehyd	+ 62,44	2987	234,56	234,56
Krystallisiertes Polymeres desselben	+ 3 × 67,7	2899,8	3 × 229,24	3 × 229,24
Acetal (flüssig)	+ 125,6	7802	920,7	923,2
Monochloracetal (flüssig)	+ 129,7	5825	888,3	889,7
Monochloracetylchlorid (flüssig)	+ 70,1	—	—	—
Trichloracetylchlorid	+ 93,8	—	—	—
Benzoylchlorid (flüssig)	+ 53,2	5569,5	784,03	784,3
o-Toluychlorid	+ 56,5	6108	943,7	944,3
o-Chlorbenzoylchlorid	+ 66,5	4237	741,5	741,5
Phtalylchlorid	+ 100	3951	802,05	802,03
Festes Phtalid	+ 77,5	6605	885,1	885,4
Festes Parasalicyl	+ 74,9	7034,3	1589,7	1590,3
Monochlorosalicylaldehyd (fest)	+ 91,2	4769	746,35	746,35
Chloraligenin	+ 106,5	5052	800,7	801

Bildungswärme von Salzen (ausgehend von der festen S., festem KOH, festem H_2O und gasförmigem NH_3):

Neutrales Ammoniummonochloracetat:	+ 21,9 Cal.
Saures Monochloracetat, $2(\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2) \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	+ 24,4 „
Neutrales Trichloracetat, $2\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2 \cdot \text{NH}_3$	+ 25,27 „
Saures Trichloracetat, $2(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H})\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	+ 27,30 „
Kaliumchlorbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClO}_2\text{K} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 22,50 „
Ammoniumchlorbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClO}_2\text{NH}_3$	+ 16,50 „
Kaliumsalicylat, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$ (Aldehyd flüssig)	+ 21,50 „

Aus den Unters. des Verf.'s ergeben sich nun folgende allgemeine Schlussfolgerungen. 1. Die Lösungswärme der Trichloressigs. wechselt von -2,5 Cal. bis +2,7 Cal. mit der Verd. Bei starken Konzentrationen löst sich die Trichloressigs. wie die anderen organischen SS. unter Wärmeabsorption, während bei großen Ver-

dünnungen die S. unter B. von Wärme gel. wird. Diesen schnellen Änderungen der Verdünnungswärme entsprechen schnelle Änderungen der elektrolytischen Leitfähigkeit der gel. S. Zwischen der elektrolytischen Leitfähigkeit u. der Menge der gel. S. findet Proportionalität statt. Hieraus ergibt sich eine direkte Bestimmung der elektrolytischen Dissociationswärme. Der Wert derselben stimmt mit der OSTWALD'schen Formel u. den Messungen der Neutralisationswärmen überein. Ggw. von HCl wirkt auf die Hydrolyse der Trichloressigs. ein. — 2. Die Thatsache, daß die Neutralisationswärme der Trichloressigs. durch NaOH kleiner ist, als die der Monochloressigs., ist eine Anomalie, welche nur dem Einfluß des Lösungsmittels zuzuschreiben ist. Die Bildungswärmen der festen NH_4 -Salze werden von der Essigs. zur Mono- u. Trichloressigs. regelmäßig größer. — 3. Die Bildungswärmen der Amide zeigen dieselbe Steigerung. Die Spaltung eines NH_4 -Salzes in ein Amid u. H_2O entspricht einem thermischen Effekt von ca. -2 Cal. — 4. Die gechlorten Essigs. sind stärkere SS. als die Essigs. Dieses offenbart sich nicht allein in dem Größerwerden der Bildungswärme bei den festen Salzen, sondern auch bei den Amidn und Estern. — 5. Die Bildungswärme der Chlorbenzoate, des Chlorbenzamids u. des Chlorbenzoesäureesters sind dagegen gleich der Bildungswärme der Benzoate, der Benzamids, des Benzoesäureesters. Die Substitution des H-Atoms des C_6H_5 -Ringes durch Cl modifiziert also den sauren Charakter der COOH -Gruppen nicht. — 6. Der saure Charakter der Phenolgruppe wird dagegen durch Substitution von elektronegativen Charakteren nicht nur im Benzolkern sondern auch in den Seitenketten vermehrt. Die Bildungswärme des Kaliumsalicylats ist mit denjenigen der Dinitrophenolate oder des isomeren Benzoats vergleichbar. — 7. Aus der Unters. der gechlorten Aldehyde u. ihrer Derivate (Acetale) ergibt sich, daß die Chlorsubstitution auf die thermische B. der Aldehydderivate keinen Einfluß hat.

8. Der Vergleich der zwei isomeren Reihen, der gechlorten Aldehyde und der Säurechloride zeigt, daß die Chlorsubstitution fast dieselbe Wärmeentwicklung bewirkt, sei es daß sie in der CH_2 -Gruppe, sei es, daß sie in der CHO -Gruppe stattfindet. — 9. Bei der Umwandlung eines Aldehyds RCHO in eine Säure wird um so mehr Wärme entwickelt, je schwerer und kondensierter das Radikal R ist. Bei der Zers. von Säurechloriden durch W. unter B. der festen S. wird die Zersetzungswärme gleichzeitig kleiner u. kann sogar negativ werden (Trimethylsäurechlorid, Trichloressigsäurechlorid, aromatische Säurechloride). Aus den beiden vorstehenden Sätzen ergibt sich, daß bei der Umwandlung von RCOH in RCOCl um so mehr Wärme entwickelt wird, je schwerer R ist. — 10. Aus der Bildungswärme des Phtalids u. des Phtalylchlorids folgt, daß diese Verbb. as-Formeln haben müssen. — 11. Aus den Bildungswärmen des Salicylaldehyds, der isomeren Benzoës, des Monochloralicylaldehyds, des Chlorsaligenins, des Parasalicyls etc. ergeben sich folgende Schlussfolgerungen: a. die Bildungswärme des gechlorten Salicylaldehyds ist um ca. 12 Cal. kleiner, als die der isomeren Chlorbenzoës., eine allgemeine, bereits von BERTHELOT angegebene Thatsache. — b. die Umformungswärme des Saligenins in Chlorsaligenin, des Chlorsaligenins in Aldehyd sind normal. — c. das Parasalicyl kann nicht als einfacher Ä. des Salicylaldehyds betrachtet werden. (Ann. Chim. Phys. [7] 12. 501—74. Dezember 1897.)

HESSE.

Anorganische Chemie.

R. Threlfall und Florence Martin, *Ein Beitrag zum Studium des Sauerstoffs bei niedrigen Drucken*. BOHR hat beobachtet, daß Sauerstoff bei Drucken unter 0,7 mm kein konstantes Volum behält, sondern allmählich ein kleineres Volum annimmt oder bei konstantem Volum einen kleineren Druck ausübt. Es schien möglich, daß diese Erscheinung auf eine Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon zu-

rückzuführen ist. Auch die Beobachtung, daß die Fallröhren von Sprengelpumpen so leicht durch das Quecksilber beschmutzt werden, könnte auf eine Oxydation des Quecksilbers durch Ozon zurückgeführt werden. Um diese Annahme zu prüfen, wurde Sauerstoff bei 0,1—0,4 mm, der nicht mit Quecksilber in Berührung gekommen war, durch eine Leg. von Jodkalium und Stärke in Glycerin geleitet. Eine Färbung der Leg. trat nicht ein, auch wenn 21 000 Blasen hindurchgeleitet wurden. Wurde der Sauerstoff vorher durch einige Entladungen ozonisiert, so bewirkten schon die ersten Blasen eine deutliche Gelbfärbung der Leg. Die Leg. reagiert also auch bei vermindertem Druck auf Ozon, und wenn dieser durch große Verdünnung entstanden wäre, könnten höchstens 0,005% des Volums des Sauerstoffs in Ozon durch große Verdünnung verwandelt worden sein, während aus der Kontraktion auf eine weit stärkere Ozonbildung hätte geschlossen werden müssen. (Royal Soc. of N. S. Wales [2/6.* 1897]. Chem. News 76. 283—84. 10/12. 1897.) BODLÄNDER.

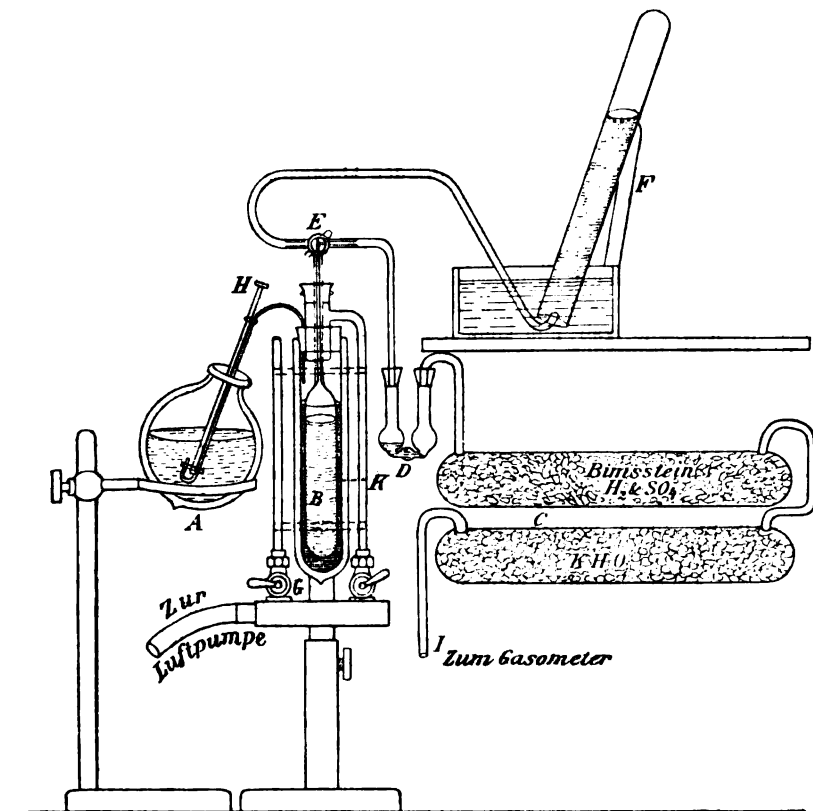


Fig. 19.

Dewar, Die Verflüssigung von Luft und die Entdeckung von Unreinheiten. Die Ggw. von fremden Gasen, die sich in flüssiger Luft nicht beträchtlich lösen und schwerer kondensierbar sind als Luft, läßt sich dadurch nachweisen, daß man große Mengen Luft, die von Kohlens. und Wasserdampf frei ist, verflüssigt und den nicht verflüssigten Rest untersucht. Es diente für solche Unters. der App. Fig. 19. Ein auf dem Stativ G befindliches Gefäß K mit Vakuummantel wird durch die Heber-

vorrichtung *H* beständig mit der im Vakuumgefäß *A* enthaltenen flüssigen Luft gespeist. Die in *K* enthaltene flüssige Luft wird durch Evakuieren schnell verdampft, und dadurch wird das Gefäß *B*, welches von der flüssigen Luft umgeben ist, so stark abgekühlt, daß in ihm beständige Verflüssigung des durch den Dreiweghahn *E* eintretenden Gases erfolgt. Das zu untersuchende Gas kommt aus dem Gasometer *I*, wird in den Röhren *C* und *D* von Kohlensäure und W. vollständig befreit und gelangt bei *E* in das Gefäß *B*. Als gewöhnliche atmosphärische Luft zur Füllung von *B* benutzt wurde, war das Gefäß *B* nach 40 Minuten fast bis auf den letzten Rest gefüllt. Wenn irgend eine nicht kondensierbare Verunreinigung in der Luft vorhanden wäre, könnte deren Menge nicht mehr als 1 Teil in 180 000 Teilen betragen.

Als der Luft Wasserstoff beigemengt wurde, fand die Verflüssigung weit langsamer statt. Es gelingt leicht, die Ggw. von Wasserstoff in dem nicht kondensierten Gasrest nachzuweisen, wenn die angewandte Luft einen Wasserstoffgehalt von mehr als $\frac{1}{10}\%$ besitzt. Sinkt der Wasserstoffgehalt auf 0,01 %, so bleibt kein unkondensierbarer Rest. Es folgt aus den angewandten Mengen Luft, daß 100 ccm flüssige Luft etwa 20 ccm Wasserstoff von einer Temperatur von -200 bis -210° auflösen.

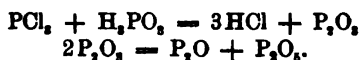
Helium ist etwa eben so schwer kondensierbar, wie Wasserstoff; es wurde geprüft, ob sich das Helium im fl. Stickstoff ebenso leicht l. wie Wasserstoff, oder ob noch geringere Mengen Helium in einem Gasgemenge durch dessen Verflüssigung nachgewiesen werden können. Das Gas aus den Quellen von Bath enthält nach den Angaben von Lord RAYLEIGH 1,2 Teile Helium in 1000 Volumen. Von diesem Gas wurden größere Mengen auf die angegebene Weise verflüssigt. Während das Gemisch von Luft mit Wasserstoff eine klare Fl. gab, war die aus dem Gase von Bath erhaltene Fl. trübe durch einen im durchfallenden Licht gelbbraunen Nd. Eine geringe Menge der suspendierten Substanz wurde isoliert; sie hatte einen an Petroleum erinnernden Geruch und gab mit konz. Salpetersäure ein nach Nitrobenzol riechendes Prod. Da die KW-stoffe sicher nicht aus den App. stammen, ist es wahrscheinlich, daß sie im Gase von Bath enthalten sind. Die aus dem Gase von Bath erhaltene Fl. zeigt auch in Schichten von 2 Zoll Dicke keine Spur des für Sauerstoff charakteristischen Absorptionsspektrums.

Nachdem etwa 70 l des Gases von Bath verflüssigt waren, blieb ein nicht kondensierbarer Rest von 20 ccm zurück. Der Rest wurde bei geeigneter Stellung des Hahnes *E* in den durch Quecksilber abgesperrten Cylinder *F* dadurch übergeführt, daß die Temperatur der Fl. in *B* gesteigert wurde. Das in *F* gesammelte Gas enthielt etwa 50% Stickstoff, von dem es durch elektrische Funken in Ggw. von Sauerstoff und Alkalien befreit wurde. Nach Absorption des überschüssigen Sauerstoffs durch Pyrogallussäureleg. blieb reines Helium zurück, das nach der von CROOKES vorgenommenen spektroskopischen Unters. sich als frei von Argon erwies. Helium läßt sich also durch Verflüssigung eines Gasgemisches, welches weniger als $\frac{1}{10}\%$ enthält, nachweisen und isolieren. Es ist im flüssigen Stickstoff weniger l., als Wasserstoff in flüssiger Luft. Wenn man genügend große Mengen des Gases von Bath anwendet, kann man durch Verflüssigung große Mengen Helium gewinnen und dieses durch Wiederholung der Verflüssigung reinigen. (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 183. 186—92. [(4/11.* 1897.)])

BODLÄNDER.

A. Besson, *Über Phosphoroxydul*. Erhitzt man eine konz. Leg. von H_2PO_4 mit einem Überschuss von PCl_5 am Rückflusskühler, so scheidet sich unter HCl -Entw. ein hellgelber bis rötlicher Körper, u. beim Abkühlen eine weiße, pulverige Substanz ab. Letztere ist dem Anschein nach P_2O_5 und wird durch vorsichtigen Zusatz von W. gel. Man kann nun den rötlichen Körper auf einem Filter sammeln, waschen u. im Vakuum über Schwefelsäure trocknen. Derselbe stellt das gleiche Phosphoroxydul P_2O dar, das Vf. schon früher aus PH_3Br und POCl_3 erhalten hat. Die Rkt. findet

wahrscheinlich so statt, daß zunächst P_2O_3 gebildet wird, daß sich dann in P_2O und P_2O_5 zersetzt:



Man kann den Körper auch erhalten, wenn man einen langsamen, trockenen Luftstrom durch eine Lsg. von P in Tetrachlorkohlenstoff, am besten auf einem lauwarmen Wasserbad, streichen läßt. Es erscheint bald ein gelblicher, flockiger Nd. Man verdampft das Lösungsmittel auf dem Wasserbade im CO_2 -Strome, reinigt mit CS_2 , dann vorsichtig mit W. und trocknet im Vakuum. Das sogen. rote oder gelbe Phosphoroxyd besteht also zum größten Teil aus P_2O , verunreinigt mit Phosphor und festem Phosphorwasserstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1032—33. [13/12.* 1897.] Chem. Lab. d. Univ. Caen.) **POSNER.**

Moissan und Dewar, Über die Eigenschaften des flüssigen Fluors. Fluor wurde durch Elektrolyse der Lsg. von Fluorkalium in wasserfreiem Fluorwasserstoff dargestellt. Von Dämpfen von Fluor. wurde das Gas dadurch befreit, daß es durch eine mit einem Gemisch von fester Kohlens. und A. gekühlte Platinröhre und darauf durch trocknes Fluornatrium geleitet wurde. Zur Verflüssigung des Fluors diente der App. Fig. 20. Das Gas trat durch das Platinrohr B in den ringförmigen Raum zwischen zwei Platinröhren. An die weitere Platinröhre war unten eine Glaskugel E angeschmolzen. Das Gas trat aus der Glaskugel in das innere Rohr D und durch C nach außen. Bei -183° , der Temperatur des sd. Sauerstoffs, verflüssigte sich das Fluor noch nicht. Es verlor aber bei dieser Temperatur die Fähigkeit, Glas anzugreifen. Verflüssigung trat erst ein, als Sauerstoff unter 437 mm Druck oder als flüssige Luft bei gewöhnlichem Druck verdampft wurden. Der Kp. des flüssigen Fluors ist -187° . Die Fl. hat hellgelbe Farbe. Sie ist mit flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft in allen Verhältnissen mischbar. Erstarrung tritt noch nicht bei -210° ein. D. des flüssigen Fluors wurde nach der Schwebemethode durch feste Körper zu 1,14 bestimmt. Die kapillare Steighöhe ist etwa $\frac{1}{4}$ so groß, als die des W. und $\frac{1}{10}$ so groß, als die des flüssigen Sauerstoffs. Das flüssige Fluor zeigt kein Absorptionsspektrum und ist nicht magnetisch. Bei -190° reagiert das Fluor nicht mehr mit trockenem Sauerstoff, W. oder Quecksilber, wohl aber mit Wasserstoff und Terpentinöl unter Entflammung. Die Refraktion des flüssigen Fluors ist fast ebenso groß, wie die des Bernsteins, etwa 1,55. Dieser hohe Berechnungsindex war nicht zu erwarten, da die Atomrefraktion des Fluors in seinen Verbb. den kleinsten Wert von allen Elementen besitzt. (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 183. 175—86 [4/11.* 1897.]) **BODL.**

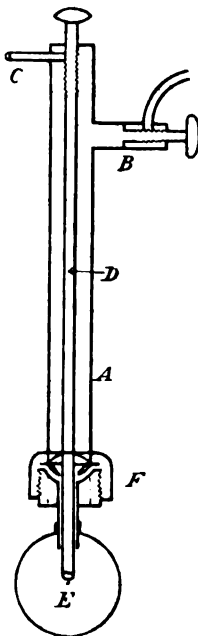


Fig. 20.

Adolf Lieben, Über Reduktion der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur.
II. Das Verhalten des Magnesiums. Vf. hat seine Reduktionsverss. an gelöster Kohlens. (Monatshefte f. Chemie 16. 211; C. 95. II. 12.), fortgeführt, und zwar in der Richtung, ob nascierender Wasserstoff verschiedenen Ursprungs unter sonst gleichen Bedingungen immer dieselbe Wirkung hervorbringe. Vf. beschreibt die Einw. von platinisiertem Magnesium auf wss. Kohlensäurelsg., a) in Ggw. von Dinatriumphosphat u. Ammon-

carbonat, b) in Ggw. von Kaliumsulfat und langsam zutropfendem Barytwasser. Bei diesen Verss. entstanden trotz der günstigsten Bedingungen immer nur Spuren von Ameisens.; danach besteht wohl ein Unterschied zwischen den mittels Magnesium und dem mittels Aluminiumamalgam oder Natriumamalgam erzeugten naszierenden Wasserstoff, der vielleicht aus den ungleichen Energiemengen zu erklären ist, die das Freiwerden des Wasserstoffs begleiten. Die früher aufgestellte Behauptung, freie, in W. gelöste, Kohlensäure sei unreduzierbar, kann Vf. nicht mehr mit voller Sicherheit aufrecht halten. (Monatshefte f. Chemie 18. 582—88. 30/11. [7,10] 1897. Chem. Lab. Univ. Wien.)

ROTH.

G. de Chalmot, *Die Einwirkung von Schwefel auf Silicide. Darstellung von Silicium.* Zur Ergänzung seiner früher mitgeteilten (Amer. Chem. J. 19. 118; C. 97. I. 587) Methode zur Darst. von Silicium hat Vf. Verss. mit Schwefel angestellt, die beim Kupfersilicium, Cu_2Si , bei einer Temperatur von 290° den Betrag an freiem Silicium vermehrten, beim Mangansilicium, MnSi , beim Chromsilicium, CrSi , Eisensilicium aber ergebnislos verliefen. — Aus diesen Unterss. ergibt sich, daß Kupfer weit weniger Affinität zum Silicium hat, als andere Metalle, wie Mangan, Eisen, Chrom, daß es sich darin dem Silber nähert, das auch nur eine sehr schwache Affinität zum Silicium zeigt. (Amer. Chem. J. 19. 871—77. Dezember 1897. Wiltson Aluminium Co.)

ROTH.

Henri Moissan, *Neue Methode zur Darstellung von Carbiden durch Einwirkung von Calciumcarbid auf die Oxyde.* Schmelzendes Calciumcarbid wirkt auf Oxyde energisch ein. Wenn das Metall sich nicht mit dem C verbindet, z. B. beim Pb, Sn u. Bi, so wird es in Freiheit gesetzt. Wenn das Metall oder des Metalloid des Oxyds sich carburieren kann, so tritt mit dem Calciumcarbid eine doppelte Umsetzung nach der Gleichung: $\text{RO} + \text{CaC}_2 = \text{RC}_2 + \text{CaO}$ ein. Durch diese neue Methode wurde eine Reihe von krystallinischen Carbiden, welche früher bereits dargestellt worden sind, gewonnen: *Aluminiumcarbid*, C_2Al , entsteht beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Teile von Thonerde u. Calciumcarbid u. Zersetzung des überschüssigen Calciumcarbids durch W. — *Mangancarbid* wird durch Erhitzen von Calciumcarbid mit Mn_2O_3 erhalten. — Analoge Vorschriften giebt Vf. für die Darst. von *Molybdän-carbid*, Mo_2C , *Wolframcarbid*, CW_2 , *Titancarbid*, TiC . Auch die Darst. des *Siliciumcarbids* gelingt sehr leicht, wenn man ein Gemisch von gepulvertem Bergkrystall u. Calciumcarbid in Mengenverhältnissen der Formel $\text{SiO}_2 + \text{C}_2\text{Ca}$ im elektrischen Ofen erhitzt. Die Rk. könnte zur Darst. des *Carborundums* angewandt werden. — Vf. beschreibt noch eingehender die reduzierende Wirkung des Calciumcarbids auf Bleioxyd, Wismut- u. Zinnoxid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 839—44. [29/11. 1897.])

Hesse.

Camille Matignon, *Die Eigenschaften des Natriumcarbids.* Im Anschluß an die Mitteilungen über Reindarstellung des Natriumcarbids (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 775 und 1026. — C. 97. I. 966) beschreibt Vf. nun eingehend die Eigenschaften desselben: Weißes, in allen Lösungsmitteln unl. Pulver. D²⁵. 1,575. Bildungswärme: —9,8 Cal. Unempfindlich gegen Schlag oder Reibung. Sauerstoff u. trockene Luft sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw.; beim Erwärmen erfolgt Oxydation zu Na_2CO_3 unter Lichterscheinung. Mit trockenem Chlor reagiert es unter Lichterscheinung und B. von Kohle. (Schöner Vorlesungsversuch!) Brom wirkt zuweilen unter Explosion, Jod weniger heftig unter B. von C_2J_4 . Phosphor wirkt heftig auf das Carbid ein; es entsteht Phosphornatrium. Auf W. geworfen, giebt Natriumcarbid eine heftige Explosion unter B. von Kohle; mit sehr kleinen Mengen kann man die normale Reaktion der Carbide, Entw. von Acetylen, ausführen. In HCl-Gas entzündet das Carbid unter B. von 2NaCl , C_2 und H_2 ; läßt man das Gas auf in Ä. suspendiertes Carbid wirken, so entsteht nur Kochsalz u. Acetylen. In CO_2 - u. SO_2 -

Gas tritt Lichterscheinung auf, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Kohlenoxyd ist unterhalb 250° ohne Einw. H_2S wirkt nicht sehr heftig ein u. bildet $NaSH$ und Acetylen. Die Oxyde des Stickstoffes wirken erst bei hoher Temperatur ein. Oxydierende Körper, wie Chlorate, Nitrate, Dichromate geben mit dem Carbid außerordentlich empfindliche Explosivgemische. Auch mit einigen Chloriden u. Jodiden entstehen Explosionen; besonders gefährlich sind die Chlorverb. des Phosphors, Aluminiums, Eisens u. Bleies. Mit Alkyljodiden u. Bromiden tritt bei ca. 180° Rk. ein, u. zwar gewöhnlich unter B. der symmetrischen Acetylene $R \cdot C \equiv C \cdot R$; Isobutyljodid giebt gewöhnliches Acetylen u. Isobutylen; Brombenzol ist auch bei 180° ohne Einw. Mit primären u. sekundären Alkoholen bildet sich Acetylen u. das entsprechende Alkoholat. Mit Ketonen, Aldehyden und Estern tritt heftige Rk. ein, u. zwar stets unter B. von Acetylen. Säureanhydride u. Chloride wirken in der Wärme ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1033—35. [13/12.*] 1897. Lille. Lab. des Chem. Inst.)
POSNER.

Tassilly, Basische Magnesiumsalze. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 964—66. 5/12. 1897. — C. 97. II. 1096.) HESSE.

Julian Treumann, Über die Rostschutzmittel und deren Wertbestimmung. I. Zunächst beschäftigt sich Vf. mit dem Vorgang der Rostbildung, um dann die Rostschutzmittel u. deren Wertbestimmung zu besprechen. Die Rostbildung ist nach CALVERT in der Regel auf die gleichzeitige Einw. von CO_2 , W. u. O auf das Eisen zurückzuführen und verläuft nach AKERMANN's Annahme meist derart, daß die in der Luft u. im W. vorhandene CO , wie eine S. wirkt, von der das Eisen gel. wird. Der einzige Unterschied besteht darin, daß bei dem Rosten des Eisens das zuerst gebildete Fe^{II} -Salz, bevor es gel. wird, in basisches Fe^{II} -Salz oder $Fe(OH)_2$ sich umsetzt, welche Umwandlung eine natürliche Folge der für die Lsg. des Fe ungenügenden Menge an vorhandener S. oder W. oder beider ist. SS., sonstige aggressive Stoffe, auch Salze befördern die Rostbildung in hohem Grade, ebenso kleine mechanische Defekte. C-armes Eisen rostet im allgemeinen weit leichter, als C-reiches unter sonst gleichen Verhältnissen. — Die an die Verwendung von Rostschutzmitteln geknüpften Verff. zielen entweder auf die Ausschließung einzelner Rost erzeugender Faktoren ab oder auf die Abhaltung sämtlicher Rost erzeugender Faktoren. Zu den ersteren Schutzmitteln gehört die Ausschließung von CO_2 durch Einlegen von Eisen in W., das kleine Mengen von KOH , $NaOH$, CaO , NH_3 , Borax, Na_2CO_3 oder K_2CO_3 gel. enthält, welche CO_2 binden; ferner das Ausschließen von Wasser mittels $CaCl_2$ in außer Betrieb gestellten Dampfkeesseln u. endlich die Ausschließung des O durch Einlegen in völlig luftfreies W., die vorgeschlagenen Kontaktverff. (mittels Zn etc.) haben sich nicht bewährt. — Zur Abhaltung sämtlicher Rostbildungsfaktoren dienen die Schutzüberzüge, die das Eisen selbst nicht angreifen dürfen, möglichst dauerhaft u. undurchlässig für Gase sein sollen. Als Schutzüberzüge dienen künstlich erzeugte Oxydschichten des Eisens, Überzüge des Eisens mit anderen Metallen, mit Email, Kitt, Cement etc. (Forts. folgt.) (Z. Öf. Ch. 3. 601—10. 8/12. [15/11.] 1897. Hannover. Öf. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Überuransäure und ihre Salze. Durch die in der vorliegenden Mitteilung dargelegten Thatsachen werden die von FAIRLEY aufgestellten und von MENDELEJEFF angenommenen Formeln für die Überuransäure, UO_4 , und ihre Salze $(R_2O)_2UO_4$ und $(R_2O)_3(UO_4)_2$ gestützt. Die Thatsachen, welche zur Stütze jener Formeln herangezogen werden, sind die folgenden: 1. Durch Aluminiumhydroxyd werden die überuransäuren Salze in Metallperoxyde und UO_4 gespalten. 2. Durch CO werden unl. überuransäure Salze in H_2O_2 , Dicarbonate und UO_4 zerlegt. 3. Es sind auch Salze der Überurans. mit Metalloxyden $(RO)_2UO_4$ darstellbar. — $(Na_2O)_2UO_4 + 8H_2O$, reguläre Krystalle, bereitet nach FAIRLEY.

$\text{Li}_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ entsteht bei der Einw. von Lithiumhydroxyd und Wasserstoff-superoxyd auf Urannitrat und bildet hellgelbe Krystalle durch A. aus W. Das rote Salz $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$ geht leicht in das saure Salz über. $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ bereitet nach FAIRLEY, ist hellgelb. Vf. nehmen an, daß ein allerdings sehr zers. Ammoniumperoxyd existiere und machen diese Annahme dadurch wahrscheinlich, daß sie konz. Tetramethylammoniumhydroxydlsg. mit H_2O_2 zusammenbringen und hierbei ein bei -19° beständiges Superoxyd erzeugen, welches sich bei Zimmertemperatur unter Entw. von Sauerstoff zers. — $(\text{BaO}_2)_2\text{UO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ entsteht aus dem Natriumsalz und BaCl_2 , $\text{BaO}_2(\text{UO}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ aus dem Ammonsals und BaCl_2 . Aus dem Natriumsalz entstehen ferner $(\text{CuO}_2)_2\text{UO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{CuO}_2)_2\text{UO}_4$. Nickel- und Bleisalze reagieren mit dem Natriumsalz so, daß sich H_2O_2 abspaltet und die Salze der Metalloxyde gebildet werden: $(\text{NiO})_2\text{UO}_4$ und $(\text{PbO})_2\text{UO}_4 + \text{PbO} \cdot \text{UO}_4$. — Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Nickelsuperoxyd und Kobalthypoxeryd liefern mit den Salzen $(\text{R}_2\text{O}_2)\text{UO}_4$ stürmisch Sauerstoff, was von Vf. als weitere Stütze der obigen Formel angesehen wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2902—7. 13/12. [29/11.] 1897. Odessa. Univ.) FROMM.

H. Endemann, Löslichkeit von Blei in Ammoniak. Quantitative Bestimmungen geringer Mengen von Blei in einer organischen S., in verschiedenen Laboratorien ausgeführt, ergaben abweichende Resultate, und das veranlaßte Vf., da als Reagens in größerer Menge dabei nur Ammoniak angewandt wurde, die Löslichkeit von Blei in Ammoniak zu untersuchen. Litteraturangaben darüber giebt es nur wenige. Vf. fand bei seinen Vers., daß Blei bei längerem Eintauchen in Ammoniak (die Konzentration desselben ist dabei ohne Einfluß) sich oxydiert, ein Nd., wohl Bleihydroxyd, entsteht, ein Teil des Bleis aber, wahrscheinlich ein Suboxyd, in Lsg. geht, z. B. enthielt eine konz. Ammoniaklsg. nach 3 tägiger Einw. 0,0139 % Blei. — Vf. weist auf den praktischen Wert dieser Beobachtungen hin und hebt noch hervor, daß Blei sich auch ganz leicht bei Ggw. von Luft in Kalkw. löst. (Am. Chem. J. 19. 890—93. Dezember. 1897. New-York.) ROTH.

A. Joannis, Über die Existenz des Cuprosulfats. Man kennt nur eine kleine Zahl von Cuprosalzen, denn wenn man Kupferoxydul mit SS. behandelt, so erhält man metallisches Kupfer und Cuprisalze. Man kann indessen eine Lsg. von Cuprosulfat in folgender Weise herstellen. Man bringt in eine Cuprisulfatlsg. sehr fein verteiltes Kupfer u. leitet Kohlenoxyd in die Fl., welche hierdurch nach sehr langer Zeit farblos wird. Hierbei wirkt nicht das Kohlenoxyd, sondern das Kupfer reduzierend, denn ein Teil des Kupfers verschwindet. Das Kohlenoxyd erleichtert nur die B. des Cuprosulfats, indem es eine Verb. mit demselben eingeht. Daß dies der Fall ist, zeigt sich, wenn man die Fl. in einen luftleeren Raum bringt; in dem Maße, wie Kohlenoxyd aus der Fl. entweicht, bläut sich dieselbe und scheidet eine Haut von metallischem Kupfer ab. Leitet man dann wieder Kohlenoxyd ein, so verschwindet das Kupfer, und die Fl. wird wieder farblos. Anders ist der Vorgang, wenn man eine ammoniakalische Kupferlsg. mit fein verteiltem Kupfer zusammenbringt u. Kohlenoxyd einleitet. Hier wirkt letzteres reduzierend, denn erstens verschwindet kein Kupfer, u. die Entfärbung der Fl. tritt auch ohne Ggw. von Kupfer ein, und dann findet man nachher in der Lsg. Carbonate, welche durch Oxydation vom Kohlenoxyd entstanden sein müssen. Eine so erhaltene Lsg. bleibt auch farblos, wenn man im Vakuum das gesamte Kohlenoxyd entfernt hat, so daß eine Cuproammoniumsulfatverb. unter diesen Umständen beständig zu sein scheint. Vf. hofft diese Verb. durch Abdampfen in einer Kohlenoxydatmosphäre isolieren zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 948—50. [6/12.* 1897.]) POSNER.

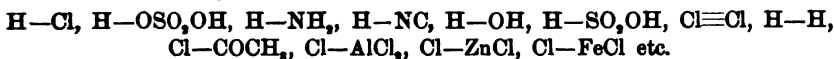
Organische Chemie.

G. de Chalmot, *Acetylendijodid*. Unter Bezugnahme auf H. BILTZ's Arbeit über das Acetylendijodid C_2J_2 und das Äthylentetrajodid C_2J_4 (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1200; C. 97. II. 179) berichtet Vf., daß er vor Jahren das Acetylendijodid in fast der gleichen Weise wie jetzt BILTZ, dargestellt hat, doch hat er es s. Z. nicht weiter verfolgt. Den F. giebt er zu 82° (BILTZ 78°) an und teilt noch folgenden Vers. aus seinen Aufzeichnungen mit: Auf Zusatz von Jod zu einer Lsg. von Acetylen in Ätzkali erhält man keine Spur von Äthylentetrajodid, sondern einen weißen Nd., der sich aus Bzl. in weissen, die Schleimhäute stark angreifenden Nadeln gewinnen läßt. Brom liefert analog ein Öl von sehr unangenehmem Geruch, das sich an der Luft sogleich entzündet, doch rührt dies vielleicht von beigemengtem Bromacetylen, C_2HBr , her, was Vf. nicht untersucht hat. (Amer. Chem. J. 19. 877—78. Dezember. 1897. WILLSON Aluminium Co.)

ROTH.

J. U. Nef, *Über das zweiwertige Kohlenstoffatom* (4. Abhandlung). Die Chemie des Methylen (vergl. C. 92. II. 475; 94. II. 731; 95. II. 595. 637). I. Über das Verhalten von ungesättigten Körpern. Die ungesättigten Körper kann man in solche teilen, welche eine zweifache oder eine dreifache Bindung zwischen benachbarten Atomen enthalten, wie Äthylen $CH_2=CH_2$, Chlor $Cl\equiv Cl$, Aldehyde $R-CH=O$, Ketone $R-C:O-R'$ etc., und in solche, in welchen ein darin vorhandenes Atom selbst als ungesättigt erscheint, wie z. B.: Ammoniak $\equiv NH_2$, Alkylamin $\equiv NH_2R$, Kohlenoxyd $\equiv C:O$ etc. In letzteren sind die übrigen Valenzen des Atoms latent. Beide Klassen von ungesättigten Körpern reagieren mit SS . etc. ähnlich, und besteht der Unterschied der Sättigung des Systems nur darin, daß bei der ersten Klasse eine Sättigung zweier zwischen zwei benachbarten Atomen aufgespeicherten Valenzeinheiten eintritt, während bei der zweiten Klasse eine Sättigung zweier Valenzen eines einzelnen Atoms unter Erhöhung seiner Valenzstufe eintritt. Die ungesättigte Substanz übt auf die Körper, welche von ihr angelagert werden, eine dissociierende Wirkung aus und muß daher eine bedeutende partielle Energie besitzen. Falls die in den ungesättigten Körpern vorhandenen Valenzen nicht frei existieren, sondern sich gegenseitig polarisieren oder latent vorhanden sind, muß die ungesättigte Substanz, bevor sie, z. B. Brom aufnehmen kann, in den nascenten Zustand $\dot{CH}_2-\dot{CH}_2$, resp. $R_2S<$ übergehen, und wären dann solche ungesättigten Körper mit freien Valenzen (falls sie existenzfähig sind) viel reaktionsfähiger als die gewöhnlichen ungesättigten Verbb. Nach der Spannungstheorie v. BAEYER's berechnet sich für Methylen die Spannung zu $54^\circ 44'$, so daß sich die Existenzfähigkeit des letzteren erwarten läßt. Für $O=O$ und $[NH_2]$ berechnet sich die Spannung zu 90° , und zwar unter der Annahme, daß die Valenzen in entgegengesetzter Richtung liegen. Für die Amine, Chlor, Aldehyde, Ketone, Fetts. und Cyanderivate ergibt sich aus den Spannungsverhältnissen, daß dieselben eine größere Additionsfähigkeit besitzen, als viele Äthylen- und Acetylen-derivate, was thatsächlich der Fall ist. Das Sauerstoff- und Stickstoffmolekül sind deshalb nur scheinbar indifferent, weil der Dissociationspunkt ihrer Additionsprodd. bei niedriger Temperatur liegt.

In einer Liste giebt Vf. die Substanzen an, welche gewöhnlich und sehr leicht von ungesättigten Körpern unter Addition aufgenommen werden, und wird hierbei durch einen Strich angedeutet, wo dieselben dissociiert werden, z. B.:



Aus der Thatsache, daß bei dem Kohlenoxyd, der Blaus., den Isonitrilen, den knalla. Salzen, in welchen das zweiwertige Kohlenstoffatom unter denselben Span-

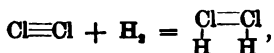
nungsverhältnissen betrachtet wird, ein enormer Unterschied in der Leichtigkeit sich zeigt, mit welcher die hierin vorhandenen zweiwertigen Kohlenstoffatome Reagenzien unter Anlagerung aufnehmen, ergibt sich die Unhaltbarkeit der BAYER'schen Spannungstheorie. Es zeigte sich, daß eine positive Gruppe die Leichtigkeit einer Addition erhöht, und eine negative Gruppe diese verringert. Die M. des vorhandenen Radikals, resp. des Atoms kann, namentlich wenn dieselbe groß ist, einen solchen Einfluß ausüben, daß die ungesättigte Gruppe ganz indifferent wird, oder daß sie sich sehr schwer mit anderen Substanzen unter Anlagerung vereinigt; auch üben die Radikale und Elemente je nach ihrer Natur und ihrem Massen-gewicht einen bedeutenden Einfluß auf die Stabilität der aus ungesättigten Körpern erhaltenen Additionsprodd. aus. Die Erscheinung, daß eine Addition viel leichter bei Ggw. von Licht, Wärme, elektrischen Einflüssen, SS., Alkalien, W., gepulverten Metallen etc. eintritt, läßt sich aus rein mechanischen Gründen herleiten, indem durch diese Einflüsse eine dissociierende Wirkung sowohl auf die ungesättigte Substanz, als auch auf die Reagenzien, welche angelagert werden sollen, ausgeübt wird. Die so in den nascenten Zustand übergeführten Körper müssen sich dann, oft explosionsartig, vereinigen.

II. Die Dissociation von gesättigten in ungesättigte Körper; elastische doppelte und dreifache Bindungen; elastische Valenzveränderungen bei den Atomen. Der Punkt, bei welchem ein gesättigtes System vollständig in die Komponenten zerfällt, ist der Dissociationspunkt, welcher z. B. bei der Ameisensäure bei $+167^{\circ}$ liegt. Jedes gesättigte Molekularsystem besitzt seinen Dissociationspunkt, welcher zwischen -273° und sehr hoher Temperatur liegt. Ist die gesättigte Substanz ein Gas oder eine Fl., oder ist sie in Lösungsmitteln gel. (unter welchen Bedingungen die Gesetze der Gase gültig sind), so kann schon eine teilweise Dissociation weit unter dem eigentlichen Dissociationspunkt eintreten, jedoch ist die Zers. erst dann bemerkbar, wenn man durch Anwendung von Dissociationsmitteln (Licht, Sonnenstrahlen, Wärme, elektrische Einflüsse, gepulverte Metalle, Alkalien, Spuren von W. etc.) das Gleichgewicht stört. Auf den Dissociationspunkt üben die MM. (positive, negative, große und kleine) einen großen Einfluß aus, welcher sich wohl später bei genügendem Material berechnen läßt. Dasselbe gilt auch für die ungesättigten Körper, und liegen ähnliche Verhältnisse beim Stickstoffatom vor. Daß die Additionsprodd. der KW-stoffe der Äthylenreihe mit Halogenen, resp. mit Halogenwasserstoffen, sich ohne Zers. und oft bei verhältnismäßig hoher Temperatur destillieren lassen, erklärt sich dadurch, daß sich die darin enthaltene doppelte Bindung wie eine elastische Feder verhält, und kann man überhaupt im allgemeinen bei den Atomen von elastischen zwei- und dreifachen Bindungen, sowie auch von elastischen Valenzveränderungen sprechen.

III. Die Polymerisation und Entpolymerisierung von ungesättigten Körpern. Das Eintreten der Polymerisation geschieht durch dieselben Dissociationsmittel — Wärme, Licht, stille elektrische Entladung etc. —, welche sowohl bei den Additionsrkk. von ungesättigten Körpern, als auch bei den Dissociationsrkk. der gesättigten Körper eine so wesentliche Rolle spielen. Das Kontaktmittel stört das im ungesättigten Körper vorhandene Gleichgewicht, führt ihn in den nascenten Zustand über, d. h. macht zwei Valenzen frei, wonach dann die Vereinigung zwischen n Molekülen, wobei n oft gleich 3 ist, eintritt. Die so gebildeten polymeren Verbb. werden durch dieselben Dissociationsmittel oft wieder entpolymerisiert, d. h. in die Bestandteile zerlegt, aus welchen sie entstanden sind. So geht z. B. Cyanursäure bei der raschen Dest. in Cyansäure über.

IV. Das Gesetz der Kondensation in der Chemie. Die große Anzahl von Additionsvorgängen und ferner die Thatsache, daß die Additionsprodd. oft spontan wieder zerfallen, weil ihr Dissociationspunkt niedriger liegt, als die Versuchstempe-

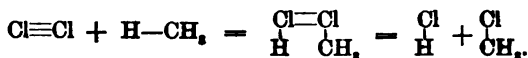
ratur, erwecken starken Zweifel, ob wirklich jemals in der Chemie Substitution eintritt. Vom Standpunkt einer Addition erklärt sich z. B. das Verhalten des Chlors gegen Wasserstoff so, daß dasselbe, genau wie das Acetylen, Wasserstoff anlagert:



worauf sich die zweibasische Chlorwasserstoffs. spontan in zwei Moleküle Salzs. (2 HCl) zers. Nach Mallet ist die Fluorwasserstoffs. auch in Dampfform bei 30° eine zweibasische S. $\text{HF}\equiv\text{FH}$, welche sich nach THORPE bei 88° in 2 HF -Moleküle dissociiert; es kann demnach auch eine zweibasische Chlorwasserstoffs. existieren, deren Dissociationspunkt wohl weit unter -20° liegt. Die Doppelsalze der Chloride, wie z. B.

$\text{Mg} < \begin{array}{c} \text{Cl}-\text{ClNa} \\ | \quad | \\ \text{Cl}-\text{ClNa} \end{array}$ werden von BLOMSTRAND, REMSEN u. a. als Salze dieser hypothetischen zweibasischen S. angesehen.

Unter der Annahme, daß auch direkt an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff dissociiert und von ungesättigten Körpern angelagert werden kann, würde die Einw. von Chlor auf Methan folgendermaßen vor sich gehen:

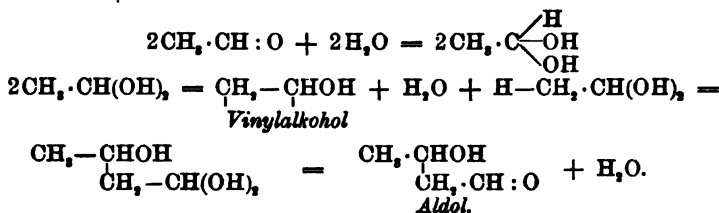


Daß eine Dissociation des Wasserstoffs von Kohlenstoff und darauffolgende Anlagerung der dissocierten Teile an ungesättigte Körper im allgemeinen und oft mit der größten Leichtigkeit stattfindet, zeigt Vf. in dem experimentellen Teile, und liegt hierin das Gesetz der Kondensation in der organischen Chemie. Die Leichtigkeit, mit welcher letztere Dissociation und darauffolgende Anlagerung der Spaltungstücke an ungesättigte Körper stattfindet, wird besonders beeinflusst und erhöht: 1. durch die Ggw. von negativen Radikalen und Atomen. Hieraus ergibt sich z. B. die schwere Anlagerung der Paraffine und ferner die Erklärung, warum bei Kondensationen immer vorzugsweise die Wasserstoffatome, welche an dasselbe Kohlenstoffatom wie die negativen Gruppen gebunden sind, dissociiert werden. — 2. Durch die Ggw. von doppelten oder dreifachen Bindungen, weshalb die Acetylderivate, Olefine und namentlich die Benzolderivate, welche drei doppelte Bindungen im Ring enthalten, ebenfalls sehr anlagerungsfähig sind. Die Anlagerung findet nun besonders leicht bei Ggw. schon oben erwähnter Dissociationsmittel — Alkalien etc. — statt.

Über Carbonyl-, Methylen- und Äthylenkondensationen. Hier werden Kondensationsprodd. und Polymerisationsprodd. scharf von einander unterschieden. Letztere sind solche, welche durch Vereinigung mittels freier Valenzen entstanden sind, z. B. Benzol aus drei Molekülen Acetylen; kondensierte Prodd. dagegen sind solche, welche durch Anlagerung von Substanzen an die ungesättigten Körper gebildet werden.

Unter Äthylenkondensationen gehören alle Rkk. des Malonsäureesters, Benzylcyanids, Desoxybenzofins, Cyanessigäthers, Malonnitrils, sowie auch deren monoalkylierten Substitutionsprodd. mit Halogenalkylen $\text{C}_2\text{H}_{2n+1}\text{X}$, wo das Alkyl C_nH_n oder ein höheres Radikal darstellt. Es entsteht zunächst aus dem Halogenalkyl unter Abspaltung von Halogenwasserstoff entweder Äthylen oder ein Homologes desselben, welches dann die betreffende neutrale Substanz unter Anlagerung aufnimmt.

Zu den Äthylenkondensationen gehören ferner alle die von CLAISEN, MICHAEL, AUWERS und KNÖVENAGEL ausgeführten Kondensationen mittels Malonsäureester, Benzylcyanid, Desoxybenzofin (bei Ggw. von Natriumäthylat) und einer ungesättigten, eine Äthylenbindung enthaltenden S. Die Kondensation von Acetaldehyd zu Aldol (Äthylenkondensation) vollzieht sich folgendermaßen:



Die Kondensation von Essigäther zu Natracetessigäther mittels Natriumäthylat findet analog statt. Die FRIEDEL-CRAFT'sche Rk. mit aromatischen KW-stoffen, AlCl_3 und Alkylchloriden $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{Cl}$ (wo $n = 2$ oder mehr ist) beruht auf einer Dissociation des Alkylchlorids in ein Äthylenderivat, welches dann das Bzl. $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$ etc. einfach anlagert.

Zu den Methylenkondensationen gehören neben den oben erwähnten noch:

1. Die B. von Zimmts. aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN'sche Rk.).
2. Alle Kondensationen des Benzaldehyds mit Ketonen, Aldehyden und Säureäthern bei Ggw. von verd. Natronlauge, resp. v. Natriumäthylat.
3. Die Kondensationen des Ameisenäthers mit Essigäther, Aceton oder Acetophenon bei Ggw. von Natriumäthylat.
4. Die Kondensation des Formaldehyds zu α - und β -Acrose mittels schwacher Alkalien.
5. Die Kondensationen nach BAYER mit Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, Benzhydrol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$, u. aromatischen KW-stoffen bei Ggw. von konz. Schwefels.
6. Die FRIEDEL-CRAFT'sche Rk. (auch die ZINCKE'sche Rk. mit Benzylchlorid) mit Chlormethyl, resp. Benzylchlorid und aromatischen KW-stoffen bei Ggw. von AlCl_3 .

Zu den Carbonylkondensationen gehören alle Kondensationen des Benzaldehyds in saurer Leg. mit Phenolen, tertiären aromatischen Aminen, Malonsäureäther etc.; die Synthese von Benzoylessigäther aus Benzoesäther, Natriumäthylat und Essigäther; die Kondensationen des Oxaläthers mit Essigäther, Aceton, Aldehyd, Benzylcyanid bei Ggw. von Natriumäthylat; die Kondensationen der Säurechloride mit Bzl. und anderen aromatischen Körpern bei Ggw. von AlCl_3 ; die Kondensationen von Phthal-säureanhydrid mit Bzl., Malonsäureäther, Benzylcyanid, Chinaldin, Phenol etc.; die Kondensationen von Kohlendioxyd $\text{O}:\text{C}=\text{O}$ mit Phenolen und den Salzen der substituierten Acetylene $\text{RC}::\text{C}::\text{Na}$; die Rkk. der polyatomischen Phenole, wie Resorcin, $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, mit Essigsäureanhydrid, resp. mit Essigsäure. Bei allen diesen Kondensationen werden immer dieselben Substanzen dissociert und nur von verschiedenen ungesättigten Körpern (Methylen, Äthylen oder Carbonyl enthaltenden) in ähnlicher Weise angelagert.

Über das Verhalten der aromatischen Körper. Da sich die ungesättigten Körper gleichartig verhalten, so erklärt sich z. B. die Einw. von Salpetera., resp. Schwefels. auf Bzl. folgendermaßen: Die ungesättigten SS.



lagern zunächst Bzl. $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$ an unter B. der Additionsprodd.:

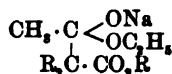
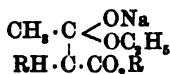
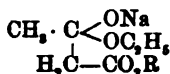


die dann unter Wasserverlust in Nitrobenzol, resp. Phenylsulfons. übergeben. Auf diese Weise läßt sich die eigentümliche Chemie der aromatischen Körper erklären. Hinsichtlich des Verhaltens des Bzl. gegen Halogene, z. B. gegen Chlor $\text{Cl}\equiv\text{Cl}$, ist zu berücksichtigen, daß beide als ungesättigte Körper aufzufassen sind. Einerseits

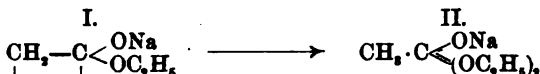
kann Chlor von den drei doppelten Bindungen des Bzl. aufgenommen werden, andererseits kann, da die im Bzl. vorhandenen Wasserstoffatome dissociationsfähig sind, das Chlor das Bzl. unter Addition anlagern, und wird der Reaktionsverlauf von den Versuchsbedingungen ganz merkwürdig beeinflusst.

Die Einw. des Chlors auf das Toluol, welches nicht nur ungesättigt ist, sondern auch noch drei verschiedene, sehr leicht dissociierbare Wasserstoffatome, nämlich $\text{H}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und o- und p- $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, enthält, kann in vier möglichen Richtungen verlaufen. Namentlich bei Phenolen und bei tertiären Aminen werden direkt am Benzolkern gebundene Wasserstoffatome besonders leicht dissociiert, wodurch die Überführung der Carbols. durch ganz verd. Bromwasser, resp. Salpeters. in Tribromphenol, resp. in o- und p-Nitrophenol einigermaßen verständlich wird.

V. Die Dissociation von Kondensationsprodukten in die Bestandteile, woraus sie entstanden sind. Wie die gesättigten Körper, so werden auch die durch Polymerisation gebildeten Substanzen durch Dissociationsmittel — SS., Alkalien, W. etc. — wieder in ihre Bestandteile zurückgespalten. So beruht der Zerfall von Acetessigäther und dessen Alkylsubstitutionsprodd. (GEUTHER und WISLICKENUS) in ein resp. zwei Moleküle Essigäther (resp. Alkylessigäther) mittels Natriumäthylat auf einer Umkehrung der Acetessigäther-(Aldol)-Kondensation. Die durch Anlagerung von A. sich bildenden Prodd.:



werden durch Alkali in die Verb. (I.) und in $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{R}$, $\text{CH}_2\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{R}$ oder $\text{CHR}_2 \cdot \text{CO}_2\text{R}$ dissociiert, von welchen die erstere durch Alkoholaufnahme in die Verb. (II.) übergeht.



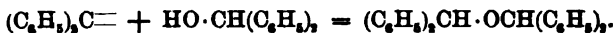
Auf einer Umkehrung einer Carboxyl- oder Äthylenkondensation unter vorangehender Anlagerung von W. an die Äthylenbindung beruht ferner die Spaltung von Mesityloxyd, Phoron, Äthylidenmalonsäureäther u. s. w. (CLAISEN) beim Erhitzen mit W., schneller bei Ggw. von SS. in ihre Komponenten. Dasselbe gilt für die Spaltung der Crotons. und Isocrotons. mittels Alkalien in zwei Mol. Essigs.; auch beruht die Rückbildung von Benzol und Toluol aus den vielfach methylierten Benzolen, wie Hexamethyl- und Pentamethylbenzol bei der FRIEDFL-CRAFTS'schen Rk. auf einer Umkehrung dieser Rk. Ebenfalls wird die Umwandlung von Durol in Pseudocumol und Pentamethylbenzol und von Pentamethylbenzol in Prehnit C_6H_8 (CH_3), und Hexamethylbenzol bei der Behandlung mit konz. Schwefels. (O. JACOBSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1209; 20. 900. 3278; 21. 904. 2816; C. 87. 654; 88. 1503) auf einer Dissociation dieser KW-stoffe in Methylen und ein niedriges Homologes beruhen.

VI. Das Methylenproblem. Im allgemeinen findet man bei allen vierwertigen Kohlenstoff enthaltenden Verbb. eine Dissociation in Methylen oder in Methylen-derivate, von welch' letzteren viele so reaktionsfähig sind, daß nur ihre intermediäre Entstehung nachgewiesen werden kann. Nur solche Methylen-derivate sind vorläufig isolierbar, welche von W. und A. nicht sofort verändert werden und im freien Zustande sich nicht zu Äthylenderivaten polymerisieren.

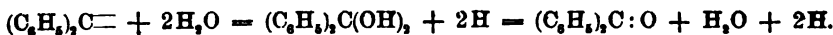
Einige bekannte Acetylenderivate wurden vom Vf. als Methylen-derivate $\text{CH}_2=\text{C}$ erkannt, sind also ähnlich der Blausäure $\text{HN}:\text{C}$, den Isonitrilen $\text{RN}:\text{C}$ u. s. w. konstituiert. Das Dijodacetylen (BEHREND) ist Dijodacetyliden $\text{J}_2\text{C}=\text{C}$, eine giftige, reaktionsfähige Substanz von dem Geruche und der physikalischen Wirkung

des analog konstituierten Phenylisocyanids, $C_6H_5 \cdot N:C$. — Das Monobromacetylen (SABANEJEFF) ist *Monobromacetylid*, $BrCH \equiv C$, welches spontan an der Luft zu CO , resp. CO_2 , und HBr verbrennt, in verd., wss., resp. alkoh. Lsg. im Dunkeln leuchtet, starke Ozonrk. giebt, ähnlich wie weißer Phosphor wirkt und entsprechend seinen phosphorähnlichen Eigenschaften Pflanzenphosphor genannt werden könnte. — Das Monochloracetylen WALLACH's ist ebenfalls Ohloracetylid, $ClOH \equiv C$. Es giebt daher von den KW-stoffen der Formel C_2H_2 , und ihren Substitutionsprodd. zwei Reihen, nämlich 1. solche, welche sich vom Acetylen $CH \equiv CH$ ableiten, angenehm riechen und nicht besonders reaktionsfähig sind, wie das Jodacetylen PATERNO's $CH \equiv CJ$, und 2. solche, die sich von Acetyliden $CH_2 \equiv C$ ableiten und sehr reaktionsfähige, giftige, schauerhaft riechende, oft spontan verbrennliche Körper sind. Die Acetylsalze sind sehr wahrscheinlich Derivate des Acetylidens von der Konstitution $M_2C \equiv C$. Das Methylen selbst zu isolieren, ist Vf. noch nicht gelungen.

Experimenteller Teil. A. Über die Reaktionen des nascenten Diphenylmethylen und Phenylmethylen. *Diphenylmethylbromid* (F. 45°; Kp_{760} , 184°; viel reaktionsfähiger als das entsprechende Benzylbromid), dissociiert sich außerordentlich leicht in HBr und Diphenylmethylen; letzteres absorbiert dann sofort W., A., Ammoniak, Blausäure unter Anlagerung, weshalb scheinbar durch diese Körper doppelte Umsetzung eintritt. Kaltes W. spaltet das Diphenylmethylbromid nach zwei Wochen glatt in HBr und *Benzhydrol*; beim Erhitzen (2—3 Tage) mit W. (5 Tln.) unter Neutralisieren der freigewordenen HBr -Säure mittels Alkali entsteht jedoch nur *Benzhydroläther*, $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$, und keine Spur von *Benzhydrol* (*Diphenylmethylalkohol*), $(C_6H_5)_2CH \cdot OH$ (F. 69°; Kp_{760} , 180°; all. in k. A., fast unl. in k. Lg.). Die Darst. des Benzhydrols geschieht durch Erwärmen (2—3 Std.) von Diphenylmethylbromid mit einer Lsg. von geschm. Natriumacetat (1,5 Mol.) in Eg., Zusatz von W., Extrahieren mit Ä., Waschen dieser Lsg. mit Alkalien und Behandeln (3—6 Std.) des resultierenden *Benzhydrolacetats* (F. 45°; Kp_{760} , 184°, VINCENT, Bull. Soc. Chim. Paris 45. 304) mit k. alkoh. Kali. Von Spuren des *Benzhydroläthers* (F. 110° aus A.; Kp_{760} , 267°; fast unl. in k. A.) wird das Benzhydrol mittels Lg. befreit. Benzhydrol (3 g) giebt beim Erhitzen (320°; Rohr) neben unverändertem Körper den Benzhydroläther. Dieser liefert bei 350° (4 Std.; Rohr) ein Gemisch von Benzophenon und Diphenylmethan. Mit W. auf 340° (Rohr) erhitzt, liefert der Benzhydroläther neben unverändertem Körper das Benzhydrol. Dieses Verhalten erklärt sich durch eine Dissociation in W. und Diphenylmethylen und darauffolgende Zers. des W. durch das Methylenderivat. — Auf 300° in einem Destillierkolben erhitzt, liefern Benzhydrol, resp. Benzhydroläther als Zersetzungsprodd. hauptsächlich Benzophenon und *Tetraphenyläthan* (durchsichtige Tafeln aus h. Bzl.; swl. in k. Bzl.; verwittert zu einem weißen Pulver von F. 209°) und kleinere Mengen von Diphenylmethan. Die B. der betr. Körper erklärt sich folgendermaßen: Das aus dem Benzhydrol dissocierte Diphenylmethylen lagert noch vorhandenes Benzhydrol unter B. von Benzhydroläther an:

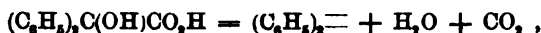


Letzterer zerfällt bei 300° in 2 Mol. Diphenylmethylen und 1 Mol. W., welche Benzophenon und nascenten Wasserstoff liefern:



Die weiteren Rkk. hängen dann von den Versuchsbedingungen ab; so resultiert bei teilweiser Entfernung des sich abspaltenden W. neben etwas rotem Harz durch Polymerisation der Diphenylmethylenmoleküle *Tetraphenyläthyliden* (F. 221°, messbare, durchsichtige Krystalle aus A. — Bzl.; ll. in k. Bzl.), (B. des letzteren glatt beim einstündigen Erhitzen von Diphenylmethylbromid auf 250—300°), welches durch den

nascenten Wasserstoff zu *Tetraphenyläthan* reduziert wird. Wird das W. nicht entfernt, so reduziert der Wasserstoff den Benzhydroläther zu *Diphenylmethan*. Wird das W. nur teilweise entfernt, und ist Sauerstoff vorhanden, so verbrennt das Diphenylmethylen zu Benzophenon, und es bildet sich eine kleine Menge roten Harzes, wahrscheinlich polymerisiertes Diphenylmethylen. Analog dissociiert die Benzilsäure $(C_6H_5)_2C(OH)CO_2H$ bei 180–200° unter B. desselben Zwischenprod., des Diphenylmethylen:



welches unter Zers. des W. Benzophenon und nascenten Wasserstoff liefert. Letzterer reduziert die unveränderte Benzils. zu *Diphenyllessigsäure* (F. 146°, melzbare Krystalle aus Bzl.-Lsg.).

Die Spaltung der Benzils. in Diphenylmethylen, W. und Kohlens. ist analog der Dissociation der Säureamide (WALLACH, KLINGER) in alk. Lsg.:



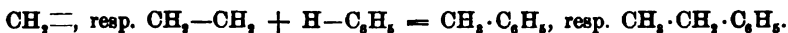
in Isonitrile $C_6H_5N : C$, resp. $C_6H_5N : C$ und in $NO \cdot CO_2R$.

Ob alle α -Oxysäuren, $RR'C(OH) \cdot CO_2H$, sich in ähnlicher Weise zersetzen können, ist noch nicht bestimmt, sicher tritt aber bei der Milchs. und ihren Substitutionsprodd. eine Dissociation in dieser Richtung ein. Milchs. Kalk zersetzt sich nach DUCLAUX in wäss. Lsg. an der Sonne in Carbonat, A. und Essigs., was sich unter der Annahme einer Dissociation in $CH_3 \cdot CH=$ und $HO \cdot CO_2Ca$ leicht erklärt. Ebenso erklären sich die von REISSÉ (LIEBIG's Ann. 257. 335; C. 90. II. 91) im WISLICIENUS'schen Laboratorium beobachteten Spaltungen von vier chlormilchs. Salzen in wäss. Lsgg. Die sog. doppelten Umsetzungsrrk., sowie auch alle Kondensationsrrk. (FRIEDEL und CRAFTS, ZINCKE u. A.) des Diphenylmethylbromids, resp. Benzylbromids beruhen zunächst auf einer Dissociation zu Methylderivaten, dasselbe gilt für die BAEYER'schen Kondensationen mit Benzhydrol und Benzylalkohol. Das Äthylenbromid dissociiert sich bei hoher Temperatur in zwei Richtungen in CH_2-CHBr und HBr , ferner in CH_2-CH_2 und $Br-Br$. Das Gleiche ist fortwährend in alkoh. Lsg. der Fall, in welcher durch Zusatz von Alkali oder Zinkstaub (Dissociationsmittel) das Gleichgewicht gestört und das System nach Belieben gezwungen werden kann, daß die Zers. auf die eine oder andere Weise vorwiegend vor sich geht. Ein solcher durch Dissociation gebildeter ungesättigter Körper kann nur dann isoliert werden, wenn derselbe das Lösungsmittel nicht zers. Daß Äthylchlorid mit alkoh. Kali (oder Natriumäthylat), resp. Ammoniak nicht Äthylen, sondern Äthyläther, resp. Äthylamin liefert, läßt sich durch Anlagerung von A., resp. Ammoniak erklären, und sprechen auch andere Thatsachen dafür, daß doppelte Umsetzungen oder Substitution zwischen zwei Molekülen niemals stattfinden.

Über polymere Phenylmethylene resp. Diphenylmethylene. Beim Behandeln von Bromdiphenylmethan mit einem Dissociationsmittel — Zinkstaub, namentlich Aluminiumchlorid — tritt eine fermentartige Dissociation unter Entw. von HBr und B. roten Harzes ein, welches sehr wahrscheinlich aus polymerem Diphenylmethylen besteht. Solche harzige Polymere treten auch immer beim Arbeiten mit Isonitrilen und Blausäure auf und entstehen beim plötzlichen Freiwerden von vielen Molekülen nascenten Diphenylmethylen, welche sich dann nur in untergeordneter Weise zu Tetraphenyläthylen kondensieren. Ganz ähnliche Erscheinungen sind schon beim Benzylchlorid (ZINCKE, LIEBIG's Ann. 159. 368) und Benzylbromid (GLADSTONE und TRIBE, J. Chem. Soc. London 45. 154; 47. 448) bekannt. Bei Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels tritt diese Dissociation langsamer ein, und es bildet sich dann keine Spur der Harze $(C_6H_5)_n$, sondern nur Toluol u. Dibenzyl. Dasselbe Resultat erhält man ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels beim Gebrauch

eines schwächeren Dissociationsmittels, z. B. gepulverten Kupfers. Ganz ähnliche Erscheinungen zeigen sich beim Benzhydrol, Benzhydroläther, Benzhydroläthyläther, Benzhydrolacetat, Benzhydrolbenzoat, Benzylalkohol, Benzyläther, Benzyläthyläther, Benzylacetat, Benzylbenzoat.

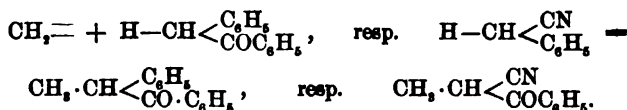
Die Kondensationen von FRIEDEL und CRAFTS, BAEYER und ZINCKE. Erfolgt bei Dissociation vorstehender Körper unter solchen Umständen, daß andere nicht indifferente Substanzen zugegen sind, so werden diese dann vorzugsweise von den nascenten Methylenderivaten unter Anlagerung aufgenommen, und es tritt keine oder fast keine Harzbildung ein. Solche indifferente Substanzen sind: W., A., Ammoniak, die primären und sekundären Amine, Fettsäuren, Halogenwasserstoffsä., Malonsäureäther, die aromatischen KW-stoffe etc. — Die Dissociationsmittel, namentlich AlCl_3 , zersetzen zunächst den A. oder die Alkylchloride in ungesättigte Körper (Methylen, Äthylen, resp. deren Substitutionsprodd.), worauf diese das nicht indifferente Lösungsmittel (Bzl. etc.) anlagern:



Daß die Alkylchloride im allgemeinen durch AlCl_3 in HCl und Methylen-, resp. Äthylenderivate dissociiert werden, sprechen schon einige Litteraturangaben (GUSTAVSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 157; KÖHNLEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 560).

Die Reaktionen des Malonsäureäthers, Benzylcyanids, Desoxybenzoin's etc. gegenüber Alkylhaloiden bei Ggw. von Alkalien. Aus den früheren Arbeiten des Vf's. hinsichtlich des Natriummalonsäureäthers und analoger Salze mit Alkylhaloiden ergab sich, daß kein direkter Ersatz des Natriums eintritt, und daß zunächst Halogenwasserstoff frei wird. Die weiteren Unters. führen nun zu der viel wahrscheinlicheren Ansicht, daß die Überführung von Malonsäureäther bei der CONRAD LIMBACH'schen Rk. mittels Jodmethyl in Methyl-, resp. Äthylmalonsäureäther auf einer Dissociation eines Jodalkyls in Methylen, resp. Äthylen beruht, welche dann vorzugsweise freien oder durch HJ freigewordenen Malonsäureäther $\text{H}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})$, addieren. Dasselbe gilt von den Umsetzungen des Cyanessigäthers, Malonnitrils etc. Für diese Ansicht spricht ganz besonders der glatte Übergang des Malonsäureäthers in Äthyl- und Diäthylmalonsäureäther mittels Zink und Jodäthyl (DAIMLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 203; LIEBIG's Ann. 249. 173; C. 87. 333; 89. I. 212), was vom Vf. näher erörtert wird.

Benzylcyanid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, und Desoxybenzoin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sind nicht, wie V. MEYER annahm, Säuren, sondern, wie der Malonsäureäther, völlig neutrale Körper, welche sich von dem letzteren dadurch unterscheiden, daß sie nicht in Natrium- oder Kaliumsalze übergeführt werden können (V. MEYER und ÖLKERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1295; C. 88. 748). Es beruhen die Umsetzungen des Benzylcyanids, resp. des Desoxybenzoin's mit Halogenalkyl bei Ggw. von Natriumäthylat auf einer Dissociation des Halogenalkyls in HX und in ein Methylen-, resp. Äthylenderivat, die dann die ersteren unter Addition aufnehmen:



Daß die monosubstituierten Desoxybenzoin's $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHR}-\text{COC}_6\text{H}_5$, (R-Alkyl), nicht in disubstituierte Prodd. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CR}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ übergeführt werden können, erklärt sich dadurch, daß die ersteren nicht mehr unter den vorhandenen Bedingungen dissociiert werden, indem der A. einfach vorzugsweise vom ungesättigten Körper angelagert wird. — Beim Benzylcyanid findet die Umsetzung mit Halogenalkylen niemals glatt statt, und können die monoalkylierten Substitutionsprodd. nicht weiter

alkyliert werden, wohl aber das phenylierte Benzylcyanid. Ferner gelang es, das methylierte Benzylcyanid mittels Benzylchlorid in das disubstituierte Prod. $C_6H_5-C(CN)(CH_2)(CH_2C_6H_5)$ überzuführen. Es ergibt sich daraus, daß das Benzylcyanid schon schwierig von ungesättigten Körpern angelagert, und daß bei Einführung eines weiteren Alkyls, welches die Dissociationsfähigkeit verringert, eine Anlagerung unmöglich gemacht wird; hierdurch werden auch die von JANSSEN bei Benzilylierung des Benzylcyanids erhaltenen Resultate verständlich.

Die Rkk. des Benzylcyanids, Malonsäureäthers, Cyanessigäthers, Desoxybenzöins, der primären und sekundären Nitroparaffine etc. mit salpetriger S., resp. Amylnitrit oder mit Phenyl diazoniumchlorid, $C_6H_5ClN \equiv N$, beruhen ebenfalls höchst wahrscheinlich auf einer Anlagerung ersterer Reagenzien an die in letzteren Verbb. vorhandenen ungesättigten Gruppen. Auch scheint bei der HOFMANN'schen Rk. zur Darst. der Amine aus Ammoniak mittels Halogenalkylen zunächst eine Dissociation in Halogenwasserstoff und ein Methylen-, resp. Äthylenderivat einzutreten, worauf dann eine Anlagerung von $H-NH_2$, $H-NHR$, $H-NR_2$ an die ungesättigte Substanz vor sich geht.

Die Reaktionen von FRANKLAND, WÜRTZ und FITTIG mit Halogenalkylen und Metallen. Diese Rkk. wurden ausschließlich vom Standpunkte der Substitutionstheorie oder der doppelten Umsetzung interpretiert, obwohl die That-sachen gegen diese Anschauung sprechen; dagegen werden dieselben unter der Annahme verständlich, daß die Alkylhaloide durch vorhandenes Metall zuerst in Halogenwasserstoff und ein Methylen-, resp. Äthylenderivat dissociiert werden. Jodmethyl und Natrium gaben zunächst Methylen und Jodwasserstoff, welcher durch Natrium in Natriumjodid und nascenten Wasserstoff übergeführt wird:



Ein Teil des nascenten Methylen nimmt 1 Atom H zu Methyl auf, welches sich zu *Dimethyl* polymerisiert, ein anderer Teil des Methylen polymerisiert sich einfach zu *Äthylen*, und ferner entsteht durch Reduktion des Jodmethyls oder vielleicht auch des Methylen durch den freigewordenen Wasserstoff *Methan*. Bei ungenügender Menge von nascenten Wasserstoffatomen nimmt nämlich ein Olefinderivat nicht gleichzeitig zwei Wasserstoffatome, sondern stufenweise ein Atom Wasserstoff auf, während z. B. bei Anwendung von Zink und W., wobei auch letztere nascenten Wasserstoff entwickeln, reines Methan resultiert.

Die bei den WÜRTZ'schen Synthesen vorübergehend auftretenden, stark gefärbten Zwischenprodd. können von der Ggw. geringer Spuren freien Jodes, durch Dissociation abgespaltenen Jodwasserstoffs gebildet, herrühren.

Nach FITTIG reagieren Brombenzol und Jodmethyl beim Erwärmen mit Natrium sehr heftig unter B. von viel Bzl. und Äthylen; verdünnt man aber mit absolutem Ä., so tritt schon in der Kälte Umsetzung unter B. von viel Toluol ein. Es findet nach Vf. hierbei eine Dissociation des Brombenzols in HBr und C_6H_5 , sowie auch des Halogenalkyls in HX und CH_2 , resp. CH_2-CH_2 , statt. Die Halogenwasserstoffs. reagiert mit Natrium unter Entw. von nascentem Wasserstoff, und zwar wird bei Abwesenheit von W. für jedes Molekül C_6H_5 und CH_2 , resp. C_2H_4 genau 1 Atom Wasserstoff vorhanden sein, weshalb diese nur halbwegs zu den freien Radikalen C_6H_5- und CH_2 , resp. C_2H_3 reduziert werden. Letztere vereinigen sich dann vorzugsweise, da sie entgegengesetzter Natur sind, miteinander zu Toluol und Äthylbenzol. (Fortsetzung folgt.) (LIEBIG's Ann. 298. 202—74. 23/11. 1897. [16/9. 1896.] Chicago. Kent. chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

R. A. Worstell und A. W. Burwell, *Zersetzung des Heptans und Oktans bei höherer Temperatur*. Vf. besprechen eingehend die bisherigen Verss. der verschiedensten Forscher auf dem Gebiete der sogen. „pyrogenen“ Rkk. und berichten über

ihre eigenen Unterss. mit Heptan und Oktan, die sie in genügender Menge u. Reinheit von der Cleveland Gas Light and Coke Co., sowie der Recovery Oil Co. beziehen konnten. Vff. fanden, daß diese KW-stoffe bei etwa 900° folgende Zersetzungsprodd. lieferten:

Olefine	26,0%	Naphtalin	3,6 %
Methan.	25,1 „	Anthracen	1,3 „
Benzol	12,5 „	Phenanthren, Chrysen	0,2 „
Acetylen (und Äthylen?)	12,1 „	Fluoranthren	0,01 „
Toluol	3,0 „	Pech	4,1 „
Xylole (3) (120—200°)	3,0 „	Wasserstoff	1,4 „
Aromatische Kohlenwasserstoffe (200—300°)	4,5 „	Phenole	0,01 „
Aromatische Kohlenwasserstoffe (über 300°)	2,3 „	Basen	sehr wenig
		H ₂ S	„ „
		Koks	„ „

Hauptprodd. — 88,5% — sind also in Übereinstimmung mit den Verss. anderer Forscher Olefine, Methan, Acetylen u. aromatische KW-stoffe. Demnach scheinen alle Kohlenwasserstoffe unter gleichen Temperaturbedingungen dieselben Produkte zu liefern. Vff., die ihre Unterss. fortzusetzen gedenken, weisen darauf hin, daß keine der bisher aufgestellten Theorien dieses merkwürdige Verhalten der pyrogenen Rkk. zu erklären vermag. (Amer. Chem. J. 19. 815—45. Dezember 1897.)

ROTH.

Fr. Heusler, *Über die Zusammensetzung der schottischen Schiefersteeröle, ein Beitrag zur Theorie der Teerbildung*. Vf. spricht die Ansicht aus, daß die bei der Destillation bituminöser Substanzen auftretenden aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht allein durch Synthese aus pyrogenen Zwischenprodukten, wie Acetylen u. a. entstehen, sondern zum Teil auch als primäre Destillationsprodukte von in den Kohlen vorhandenen, der aromatischen Reihe angehörigen Stoffen anzusprechen sind. Während nämlich der Vorlauf des Braunkohlenteers reichlich aromatische Körper enthält, ist dies beim Schiefersteer nur in geringem Maße der Fall:

Braunkohlenteervorlauf Kp. 110°.	Schiefersteervorlauf Kp. 110°.
Paraffine 16%	42%
Naphten 4 „	10 „
Aromat. Kohlenwasserstoff 45 „	7 „
Äthylene 31 „	39 „

Dieser Unterschied läßt sich nicht nur durch die Annahme einer niedrigeren Bildungstemperatur des Schiefersteers erklären, denn auch beim Schwefelprozeß der Braunkohlen wird im Interesse der Paraffinausbeute eine möglichst niedrige Temperatur innegehalten, sondern folgt aus dem fundamentalen Unterschied in der chemischen Zus. der Rohmaterialien. Die Braunkohlen sind wesentlich pflanzlichen Ursprungs, während die bituminösen Schiefer Schottlands im wesentlichen als die Reste einer marinen Tierwelt angesprochen werden müssen. Auch die B. reichlicher Mengen NH₃, sowie das Auftreten von Pyridinen, Pyrrolen und Fettsäurenitrilen im Schiefersteeröl vervollständigen dessen Analogie mit dem Knochenöl und erklären den Mangel an aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die quantitative Unters. des Schiefersteeröls ergab vorstehendes Resultat. Der *Nachweis der Paraffine* geschah durch Eintropfen kleinerer Mengen (25 g) des Öls in rauchende Salpeters. unter sehr guter Kühlung. Durch successive Behandlung mit verd., konz. und rauchender Schwefels. bleibt ein Gemisch der Naphtene und Paraffine zurück, aus dem die Naphtene bestimmt werden. Die aromatischen Kohlen-

wasserstoffe wurden nach bekannten Methoden bestimmt und hierbei Naphtalin nicht gefunden. Die Äthylene wurden mit Brom titriert, die Fettsäurenitrile in die SS. übergeführt u. der Schwefelgehalt durch Oxydation mit Permanganat nachgewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2743—52. 13/12. [10/11.] 1897. Chem. Inst. der Univ. Bonn.)
POSNER.

C. Engler, *Die Zersetzung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe durch mäßige Hitze*. Die Destillationsrückstände von der Gewinnung des Leuchtpetroleums können ohne Anwendung des Vakuums oder ohne Anwendung von Wasserdampf nicht dest. werden, wenn man eine Zers. vermeiden will. Erhitzt man unter gewöhnlichem Druck, oder überhitzt man die Schweröle schwach (Crackingprozeß), oder erhitzt man gar unter erhöhtem Druck (KREY'sches DRP. 37 728), so zerfallen die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe in niederere. Während nun aus den bei ca. 200° sd. Ölen nur größere Spaltstücke gebildet werden, entstehen mit steigender Temperatur immer extremere Teile und leichter flüchtige Spaltstücke; bei ca. 300° beginnt die Ausscheidung von Gasen.

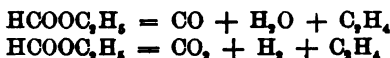
In Gemeinschaft mit L. Jemioranski: *Zersetzung hochsiedender Mineralöle bei der Destillation und durch Kochen am Rückflußkühler*. Die über 200° sd. Teile eines galizischen Petroleums werden zwei parallelen Dest. unter gewöhnlichem Druck und im Vakuum unterworfen. Jede der einzelnen Fraktionen wird nach beendeter Dest. abermals rektifiziert. Aus diesem Vers. ergibt sich, daß durch die Dest. unter 1 Atm. Druck eine sehr starke, durch die Dest. im Vakuum nur eine sehr schwache Verschiebung der Kp.Kp. nach unten stattgefunden hat. Demnach fangen die schweren Öle schon bei 200° und 1 Atm. Druck an, sich zu verschieben und relativ große Teilmoleküle abzuspalten; mit steigender Temperatur werden diese Spaltstücke einerseits immer kleiner, während andererseits höhermolekulare Reste entstehen. Die leichter sd. Öle, die bei dieser Zers. entstehen, bestehen zu 41—43% aus ungesättigten, zu 57—60% aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und Naphtenen. Mit steigender Siedetemperatur nimmt der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu. Die Rückstände von diesen Dest. sind sehr wasserstoffarm und sehr hochmolekular.

In Gemeinschaft mit H. Grüning: *Untersuchung der Zersetzungsöle vom sog. Crackingprozeßs*. Schwere, über 300° sd. Mineralöle werden beim Crackingprozeß dadurch in leichter sd. Mineralöle übergeführt, daß man sie einer mäßigen Überhitzung aussetzt. Die leichter sd. Mineralöle, welche hierbei entstehen, dienen als Brennpetroleum; wird die Überhitzung jedoch zu weit getrieben, so entsteht viel Gas (Ölgas). Das rohe Crackingöl zeigte D¹⁵ 0,8769. In solchem Crackingöl weisen Vff. mittels komplizierter Methoden nach von Olefinen: *Hexylen, Heptylen, Oktylen, Nonylen, Dekylen*; von aromat. Kohlenwasserstoffen: *Benzol, Toluol, m-Xylol, o-Xylol, Mesitylen und Pseudocumol*; von Paraffinkohlenwasserstoffen: *Hexan, Heptan, Nonan und Dekan*; endlich die Naphtene: *Hexanaphten, Heptanaphten, Oktonaphten, Nononaphten, Dekanaphten Undekanaphten*.

In Gemeinschaft mit C. Schneider: *Die Zersetzungsöle der Destillation schwerer Mineralöle unter Überdruck*. Brennöle werden nach dem KREY'schen Verf. (DRP. 37 728) durch Dest. schwerer Mineralöle unter ca. 6 Atm. Druck dargestellt. Solches Brennöl aus Braunkohlenölen zeigte D.0,8301 und bestand aus den Paraffinen: *Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan*; aus den Olefinen: *Amylen, Hexylen u. Heptylen*; aus Naphtenen und den Benzolkohlenwasserstoffen *Benzol, Mesitylen u. Pseudocumol*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2908—20. 13/17. [12/11.] 1897. Karlsruhe. Chem. Lab.)
FROMM.

C. Engler und J. Grimm, *Über direkte Abspaltung von Kohlenoxyd und die Umsetzung desselben mit Wasser*. FRANCIS C. PHILLIPS zieht bei der Erörterung der Frage nach der Herkunft der Erdölgase nur die Entstehung von CO aus CO,

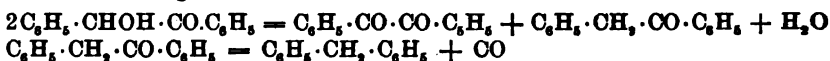
in Betracht. Die Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd bedarf allerdings einer sehr hohen Temperatur (427°). Bei der Überdruckdest. von Fettstoffen braucht indessen das Kohlenoxyd nicht aus abgespaltener CO₂ zu entstehen, sondern kann viel leichter aus den Ketonen abgespalten werden, welche sich aus den Fetten bilden. In der vorliegenden Arbeit werden solche Bildungen von CO aus Carbonylverb. vorgeführt. *Ameisensäure* zerfällt schon bei 150–160° unter Abspaltung von CO. Der *Ameisensäureäthylester* zers. sich bei 300° nach den Gleichungen:



in CO, CO₂, W., Wasserstoff und Äthylen. Analog zerfällt der *Ameisensäureamylester* bei 300° in CO, CO₂, C₅H₁₀ und H₂. Der *Oxalsäurediäthylester* zerfällt bei 250° nach der Gleichung:



in CO, CO₂, Wasserstoff und Äthylen. — *Benzoin* wird bei 280° im Rohr während 10 Stunden unter Abspaltung von viel CO₂ und etwas CO zers., dabei entstehen Diphenylmethan, Desoxybenzoin und Benzil. Die Bildung von CO₂ ist, wie weiter unten gezeigt wird, die Folge einer sekundären Rk., so daß der Zerfall des Benzoin nach den Gleichungen



verlaufen dürfte.

Durch besondere Verss. in eigens dazu konstruierten App. zeigen Vf., daß reines, feuchtes Kohlenoxyd beim Durchleiten durch eine heizbare Porzellanröhre schon bei 300°, vielleicht sogar bei noch etwas niedriger Temperatur durch das W. in CO₂ verwandelt wird. Auf Grund der Verss. von NAUMANN und PISTOR war die Umsetzungstemperatur für Kohlenoxyd und W. zu CO₂ und Wasserstoff auf ca. 600° angenommen worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2921–26. 13/12. [27/11.] 1897. Karlsruhe. Chem. Lab.)

FROMM.

Louis Henry, *Über verschiedene aliphatische Nitroverbindungen*. Da eine Kondensation zwischen Methanol u. Nitromethan nicht zu der gewünschten Verb. führt, bereitet Vf. das diprimäre Nitroäthanol, NO₂·CH₂·CH₂OH, nach der Methode von V. MEYER durch Einw. von Äthylenmonojodhydrin, JOH₂·CH₂OH, in äther. Lsg. auf Silbernitrit. Das so bereitete *diprimäre Nitroäthanol* erstarrt bei –80° noch nicht, zeigt Kp₇₆₀. 119–120°, Kp₇₆₀. 194°, D₄¹⁵. 1,27 und liefert bei der DD. die berechneten Werte. V. MEYER u. DEMUTH, welche die Darst. dieser Verb. versucht haben, haben nur deren Existenz nachweisen, sie aber nicht in reinem Zustande darstellen können; Vf. ist der Meinung, daß die schlechte Qualität des verwendeten Jodhydrins die Schuld an diesem Mißerfolg trägt. Einen ähnlichen Mißerfolg haben V. MEYER u. ASKENASY bei den Verss. zur Darst. des Nitropropylens gehabt. Vf. erreicht diese Synthese durch Einw. von Silbernitrit auf Allylbromid, welches mit viel Ä. verd. ist. So bereitetes (*Allyl*-)Nitropropylen, CH₂:CH·CH₂·NO₂, bildet eine farblose Fl., Kp₇₆₀. 87–89°, Kp₇₆₀. 125–130°, D₄¹⁵. 1,051, von scharfem Geruch, ist unl. in W. u. liefert bei der DD. die berechneten Werte. Löst man Nitroäthanol in KOH und behandelt diese Lsg. mit Chlor direkt oder mit Chlor in CCl₄-Lsg., so erhält man 1,1-Chlornitroäthanol, CH₃·CH<^{Cl}/_{NO₂}, farblose Fl., Kp₇₆₀. 124–125°, D₄¹⁵. 1,247, von scharfem Geruch u. Geschmack, unl. in W., dessen DD. bestimmt wird. Die Ggw. der Gruppe CH<^{Cl}/_{NO₂} kann bewiesen werden durch die Löslichkeit der Verb. in Alkalien und durch ihre Fähigkeit, sich mit Aldehyden zu kondensieren. — Aus

Silbernitrit und Chlorjodäthylen entsteht beim Erhitzen im Sandbade *diprimäres 1,2-Chlornitroäthan*, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$, farblose Fl. von scharfem Geschmack, $K_{p_{77}}$ 105°, K_p 173—174°, D^{15} 1,405, dessen DD. bestimmt wird. — Aus dem Mononitroisopropylalkohol entsteht durch PCl_5 *1-Nitro-2-chlorpropan*, $\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$, farblose Fl. von schwachem Geruch, $K_{p_{77}}$ 172°, D^{15} 1,2361, analog aus dem Mononitropropylalkohol das *1-Chlor-2-nitropropan*, $\text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_3$, farblose Fl., $K_{p_{77}}$ 94°, $K_{p_{115}}$ 170—171°, D^{15} 1,2. *Diprimäres 1-Chlor-3-nitropropan*, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$, K_p 197°, D^{20} 1,267, entsteht aus Trimethylenchlorjodid und Silbernitrit. Durch Einw. von Chlor auf alkal. Legg. erhält man aus primärem Nitropropan das *1,1-Chlornitropropan*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)_2$, $K_{p_{77}}$ 141—142°, D^{15} 1,205

und aus Nitroisopropan das *2,2-Chlornitroisopropan*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_2\cdot\text{CH}_3$, farblose Fl.,

$K_{p_{77}}$ 133—134°, D^{15} 1,179, unl. in KOH, dessen DD. bestimmt wird. — Durch Einw. von PCl_5 auf den Trichlornitroisopropylalkohol in Chloroformlg. erhält man *primäres Tetrachlornitropropan*, $\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_3$, dicke Fl. von scharfem, brennendem Geschmack, $K_{p_{77}}$ 108—109°, $K_{p_{117}}$ 199—200°, D^{15} 1,58, dessen DD. bestimmt wird. Die im Vorstehenden beschriebenen Verbb. vergleicht Vf. untereinander in Bezug auf ihre Flüchtigkeit und findet, daß die Koexistenz der Radikale Cl u. NO_2 an einem Punkte des Moleküls eine starke Ursache erhöhter Flüchtigkeit ist, daß sich diese Flüchtigkeit aber nur in einem umschriebenen Bezirke merkbar macht. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 34. 547—78.)

FROMM.

Joseph Pauwels, *Über einige Derivate des primären Nitropropans*. Das *primäre Nitropropan* wird nach der von DE WAELE für das Nitroäthan angegebenen Methode durch Einw. von Propyljodid auf Silbernitrit in A. bereitet, zeigt bei der DD. den für $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ berechneten Wert, ferner $K_{p_{77}}$ 130—131° und D^{15} 1,009, $D^{15.5}$ 0,9999. Das Nitropropan reagiert mit Aldehyden, mit Chlor u. mit dem Amylenomethylalkohol aus Piperidin und Methanol. — Gleiche Mol. von Nitropropan und Methylalkohol reagieren erst bei Ggw. von K_2CO_3 unter Bildung von *Nitro-2-butanol-1* (*sekundärer Nitro-norm.-prim.-butylalkohol*), $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CHOH}$, fast farblose Fl., $K_{p_{77}}$ 127—130°, $D^{15.5}$ 1,1365, dessen Molekulargewicht sowohl durch DD., als auch auf kryoskopischem Wege bestimmt wird. Das Nitrobutanol bildet die Natriumverb. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CNa}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, welche mit Metallsalzen Ndd. liefert. — Sowohl durch Einw. von Methanol auf das Nitrobutanol in Ggw. von K_2CO_3 , als auch direkt aus Nitropropan und 2 Mol. Methanol gleichfalls in Ggw. von K_2CO_3 entsteht *Methylol-2-nitro-2-butanol-1* (*Tertiärer Nitro-diprimär-*

äthylpropylglykol), $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{ONOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, Nadeln aus W., F. 57—58°, ll. in A. u. Ä.,

dessen DD. bestimmt wird.

Mit PCl_5 reagiert der Nitrobutylalkohol heftig unter Bildung von *Nitro-2-chlor-1-butan*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, gelbgrüne, lichtbrechende Fl., $K_{p_{77}}$ 190°, D^{21} 1,165, dessen DD. bestimmt wird. *Nitro-2-butylnitrat-(1)*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\text{NO}_2$, entsteht durch Eintropfen von Nitrobutylalkohol in ein kaltes Gemisch von HNO_3 u. H_2SO_4 u. ist eine Fl., $D^{15.5}$ 1,242. *Nitro-2-butylacetat-(1)*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{COCH}_3$, erhält man aus dem Nitrobutylalkohol und Essigsäureanhydrid als eine Fl., $K_{p_{77}}$ 130°, D^{21} 1,0807, deren DD. bestimmt wird. — Durch Einw. von Acetaldehyd auf Nitropropan in Ggw. von K_2CO_3 entsteht *Nitro-3-pentanol-2* (*disekundärer Nitroamylalkohol*), $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CHNH}\cdot\text{CH}_3$, $K_{p_{77}}$ 120°, $K_{p_{114}}$ 130°, $D^{15.5}$ 1,075, dessen DD. bestimmt wird. — Auch der aus Piperidin und Methanal entstehende Amylenomethylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, reagiert mit Nitropropan, Vf.

kann indessen bisher nicht feststellen, ob ein oder zwei Moleküle des Alkohols in die Nitroverb. eingetreten sind. — Leitet man Chlor in eine alkal. Lsg. von Nitropropan, so entsteht *Chlornitropropan*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{N}_2\text{O} \end{smallmatrix}$, Kp_{61} . 141—145°, D^{15} . 1,205, dessen DD. bestimmt wird. Mit Methanal reagiert das Chlornitropropan in Ggw. von K_2CO_3 unter Bildung von *Nitro-2-chloro-2-butanol* (*prim. norm. Chlornitrobutylalkohol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Fl., Kp_{68} . 145—150°, D^{15} . 1,229, welcher bei der DD. die berechneten Werte liefert. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 34. 645—75. Löwen. Chem. Univ.-Lab.)

FROMM.

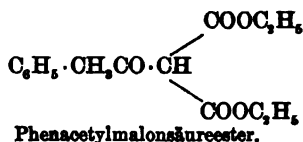
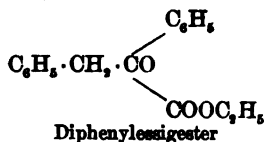
H. Imbert und A. Astruc, *Über die Neutralisation der Glycerinphosphorsäure durch Alkali in Gegenwart von Helianthin A und Phenolphthalein*. Genau wie die Phosphors. selbst, verhält sich auch die Glycerinphosphors. gegenüber Helianthin A als einbasische, gegenüber Phenolphthalein als zweibasische S., indem das mit einem Äquivalent Alkali entstehende Salz sich gegen Phenolphthalein noch als S., gegen Helianthin aber neutral verhält. Der Charakter der Phosphors. ist also durch Eintritt des Glycerinrestes in dieser Beziehung nicht verändert worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1039—40. [13/12.* 1897.])

POISSON.

H. Imbert und G. Belugou, *Neutralisationswärme der Glycerinphosphorsäure*. Im Anschluss an vorstehende Abhandlung untersuchen Vff. das Verhalten der Glycerinphosphors. in Bezug auf die Neutralisationswärme im Vergleich zur Phosphors. Letztere giebt bei Zusatz des ersten Moleküls Alkali 14,7 Cal., mit dem zweiten Molekül 11,6 Cal., mit dem dritten 7,3 Cal. Die entsprechenden drei Zahlen für die Glycerinphosphors. sind 14,9, 13,7 u. 0,1 Cal. Gegen das erste Molekül Alkali verhält sich die Glycerinphosphors. also wie freie Phosphors., d. h. als eine starke S. Gegen das zweite Molekül ist in beiden Fällen die Wirkung übereinstimmend die einer schwächeren S. Der hier gefundene höhere Wert für Glycerinphosphors. wird daraus erklärt, dass deren Dialkalisalze in wss. Lsg. weniger leicht dissociieren, als die der Phosphors. Gegen das dritte Alkali wirkt die Phosphors. weit schwächer, entsprechend dem alkoholischen Charakter des dritten Hydroxyls, die Glycerinphosphors. infolge Esterifizierung dieses Hydroxyls gar nicht mehr. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1040—41. [13/12.* 1897.])

POISSON.

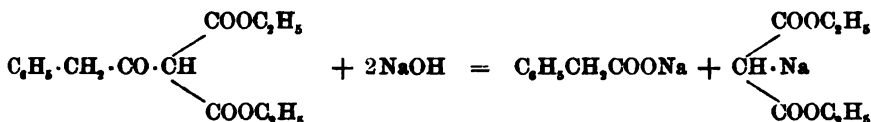
Hermann Metzner, *Über Phenacetylmalonsäureester* (vgl. Inaug.-Dissert. des Vf.'s. Halle 1897). Der Phenacetylmalonsäureester ist dem Diphenylessigester analog konstruiert:



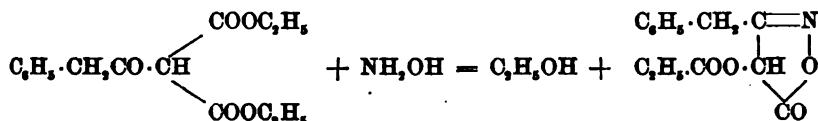
Diese Analogie zeigt sich besonders bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf die Ester. Ersterer giebt hierbei Phenylnaphtoresorcin (I.), letzterer Naphtoresorcin-carbonsäureester (II.). — Das zum Ausgangsmaterial für Phenacetylmalonsäureester dienende Phenacetylchlorid wurde durch Auftropfen einer Lsg. von Phenylessigs. in Chlf. auf PCl_5 unter Eiskühlung dargestellt. — Der *Phenacetylmalonsäureester* wird durch Versetzen von 69,5 g Malonsäureester (in wasserfreiem Ä. gel.) mit 10 g Na, Zufügen von 33,6 g Phenacetylchlorid unter Eiskühlung und Zufügung von jedesmal der Hälfte des vorher zugesetzten Chlorids u. des Na, um den regenerierten Malonester wieder in Rk. zu bringen (CLAISEN), dargestellt. Zuletzt werden 0,6 g Na und 2,1 g Chlorid angewandt. Ausbeute 75%, der Theorie. Über die Eigenschaften des Phenacetylmalonsäureesters vgl. bei SCHOTT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1935; C. 96.

II. 822. Der Ester ist unl. in W., alkoh. Lsg. giebt mit FeCl_3 Ketonrk. Beim Erhitzen mit HCl , D. 1,1, entsteht *Benzylmethylketon*, Kp. 211—213°.

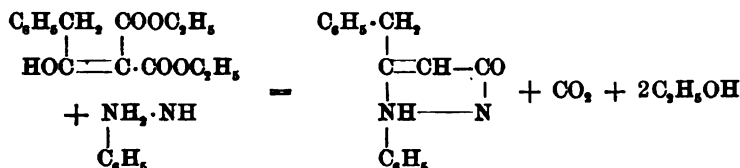
Verhalten gegen Basen. Bei Einw. von alkoh. NaOH auf den Ester tritt Spaltung nach der Gleichung:



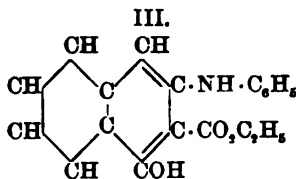
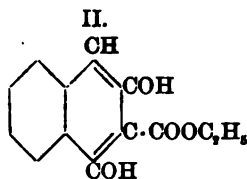
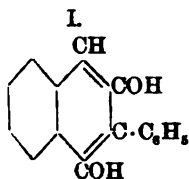
in das Na-Salz der Phenylsessigs. und Malonsäureester ein. Analog wirken NH_3 und Anilin. Mit Hydroxylamin erwärmt, giebt der Ester nach der Gleichung:



Benzylisooxazolonecarbonsäureäthylester, weiße Blättchen (aus W. + A.), F. zwischen 124—143°, l. in A., Ä., h. Bzl., Chlf., unl. in PAe., giebt in alkoh. Lsg. mit FeCl_3 blutrote Färbung, wird von Alkali vollständig gel., läßt sich mit Phenolphthalein als Indikator titrieren. — Ag-Salz, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Ag}$, weißer Nd., aus der ammoniakal. Lsg. mit AgNO_3 gefällt. — *Anilinverbindung des Benzylisooxazolonecarbonsäureäthylesters*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$, F. 160° unter Zers. — Bei Einw. von Phenylhydrazin auf Phenacetylmalonsäureester, in Eg. gel., entsteht nach der Gleichung:



das 1-Phenyl-3-benzyl-5-pyrazolon, Tafeln (aus Eg.), F. 131—134°, l. in A., wasserhaltigem Ä., Eg., unl. in PAe. — 1,3-Dioxynaphthalin-2-carbonsäureäthylester (II.) bildet sich beim Stehen (einige Tage) einer Lsg. von 5 ccm Phenacetylmalonsäureester in 15 ccm konz. H_2SO_4 und Ausgießen in k. W., gelbliche Nadeln, F. 83—84°, fast unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., w. PAe., l. in NH_3 und kohlen-sauren Alkalien (Ausbeute: 75%). Der Ester giebt in alkoh. Lsg. mit wenig FeCl_3 eine blaue, mit mehr FeCl_3 braun werdende Färbung. — 1,3-Dioxynaphthalindiacetat-2-carbonsäureäthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5$, feine, weiße Nadeln (aus Essigs.), F. 64°, unl. in Alkali, FeCl_3 bewirkt keine Färbung mehr. — Mit NH_3 wird bei 100° nur eine OH-Gruppe des Esters substituiert. Die dabei entstehende Monaminverb., der *Amidonaphthocarbonsäureester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, ist eine gelbliche Verb., F. 168—172°. —



Beim Erwärmen des Esters mit Anilin entsteht das *Monoamid der 1,3-Dioxynaphthalin-2-carbonsäureäthylesters* (III.), rhombische Tafeln, F. 185°, ll. in A. und Ä., wl. in Chlf. — Bei Zusatz von Br zur Lsg. des Esters in Eg. werden zwei Atome Br

aufgenommen unter B. der Verb. $C_{11}H_9O_4Br$, oder $C_{11}H_9O_4Br_2$, gelbe Nadeln, F. 159—160°. Wahrscheinlich ist der Körper ein Substitutionsprodukt.

1,3-Dioxy-naphtalin-2-carbonsäure wurde durch Verseifen des Esters mit Barytw. unter Durchleiten von H gewonnen, gelbliche, leicht zers. Nadeln, F. ca. 145° unter Abspaltung von CO_2 , wird in alkoh. Leg. mit $FeCl_3$ blau gefärbt. — Die ammoniakalische Leg. giebt mit $BaCl_2$ - und $CaCl_2$ -Legg. Ndd., desgleichen mit Pb-, Cd- und Ag-Salzen. — *1,3-Dioxy-naphtalin* (*Naphtoresorcin*) entsteht beim anhaltenden Kochen der S. mit W. (z. B. beim Umkrystallisieren aus W.). Am besten wird das Dioxy-naphtalin durch Erhitzen der S. mit wenig H_2O auf 100° (Rohr) erhalten, braun-gefärbte, glänzende Blättchen, F. 125°. Das Prod. ist auch nach anderen Verff. (vgl. DRP. 84 990 der Elberfelder Farbwerke, C. 96. I. 1040, und FRIEDLÄNDER u. BÜDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1609; C. 96. II. 298) dargestellt worden. Das Dioxy-naphtalin ist ll. in W. und organ. Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Bzl. und Lg. Alkal. Leg. giebt mit Bromw. eine weiße Fällung, mit viel $FeCl_3$ entsteht ein brauner Nd., mit Phthalsäureanhydrid u. P_2O_5 wird Naphtofluorescein erhalten. — *1,3-Dioxy-naphtalindiacetat*, $C_{10}H_6(OCO \cdot CH_3)_2$, Nadeln (aus Eg.), F. 55°, giebt mit $FeCl_3$ keine Reaktion. (LIEBIG's Ann. 298. 374—90. 4/12. 1897. Halle. Univ.-Lab.) HESSE.

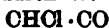
P. Walden u. O. Lutz, *Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden*. (Zweite Mitteilung vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 133; C. 96. I. 466.) Löst man auf 1-Brom(oder Chlor-)bernsteins. in methylalkoh. Leg. bei 40—45° NH_3 einwirken, so nimmt die Linksdrehung allmählich ab u. geht später, ungefähr nach 10—12 Stdn., in eine erhebliche Rechtsdrehung über. Ist das Maximum der Rechtsdrehung erreicht, so krystallisiert aus der erkaltenden Fl. das rechtsdrehende Ammonsalz $NH_4 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COO \cdot NH_3$, F. 122—127°, welches durch 1 Mol. HCl in die *d-Aminobernsteinsäure*, Krystalle aus W., F. 148°, $[\alpha]_D = +9,7^\circ$, zerlegt werden kann. Vf.

schreiben dieser Aminos. die Formel $\begin{array}{|c|} \hline CH_2 \cdot COO \cdot NH_3 \\ \hline CH \cdot COOH \\ \hline \end{array}$ zu. Wird die *d-Aminobern-*

steins. mit Ätzbaryt so lange gekocht, als NH_3 entweicht, so resultiert äpfelaures Barium, $C_4H_4O_6Ba$, $[\alpha]_D = 7,0^\circ$, aus welchem *d-Äpfelsäure*, $[\alpha]_D = 9,3^\circ$, gewonnen werden kann. Die d-Äpfels. ist in allen Stücken der Antipode der l-Äpfels. u. kann mit derselben zu der inaktiven *racemischen Äpfelsäure*, F. ca. 125°, vereinigt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2795—98. 13/12. [27/10.] 1897. Riga. Polytechnikum.) FROMM.

P. Walden, *Über stereoisomere Chlorbrombernsteinsäuren*. I. Vf. will die sämtlichen aktiven (4) u. inaktiven (2) spaltbaren Formen, welche von der VAN'T HOFF'schen Theorie vorausgesehen werden, darstellen, u. hat bisher die inaktiven Formen erhalten. *Fumaroide Chlorbrombernsteinsäure*, $COOH \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot COOH$, kryst. aus verd. HCl, F. 235—237°, entsteht, wenn man Chlorfumars. mit HBr in Eg. bis zur klaren Leg. auf 125° und dann auf 135—140° erwärmt. Die fumaroide Chlorbrombernsteins. wird durch Dest. über P_2O_5 in Chlormaleins., durch Kochen mit W. in Chlormaleins. und Chlorfumars., durch methylalkoh. KOH in Traubens. u. Meso-weinsäure, durch A. und konz. H_2SO_4 in *Fumarchlorbrombernsteinsäurediäthylester*, Krystalle aus A., Nadelchen aus Lg., F. 59—60°, verwandelt. Den letztgenannten Ester, $C_4H_4OOC \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, erhält man auch aus Chlorfumarsäurediäthylester und HBr-Eg. in der Druckflasche auf dem Wasserbade. — Die reine maleinoide S. wurde weder aus Chlor-, noch aus Brommaleins. erhalten. *Chlormaleinsäureanhydrid* und aus diesem die entsprechende S. erhält man am besten durch Dest. von gleichen Gewichten Chlorfumars. und P_2O_5 , *Brommaleinsäure* aus 50 g Dibrombernsteins. durch Dest. über 25 g P_2O_5 . Die von PERKIN beim rohen

Chlorfumarylchlorid (aus Weins. und PCl_5) beobachtete geringe optische Aktivität verschwindet bei der Behandlung mit W. und wird hervorgerufen durch beigemengte *Phosphorweinsäurechloride*, Kp_{20} . 175—180°, $[\alpha]_D = +43,6^\circ$ und Kp_{25} . 170—180°, $[\alpha]_D = -56,5^\circ$, welche durch W. zers. werden. — Das *Anhydrid der maleinoiden*



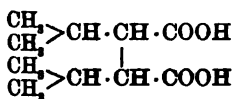
Chlorbrombernsteinsäure, $\text{CHBr} \cdot \text{CO} > \text{O}$, körnige Krystalle aus Chlf., F. 78°, entsteht

aus Maleinsäureanhydrid u. einer Leg. von Chlor u. Brom in Chlf. im Sonnenlichte u. geht durch W. in *maleinoide Chlorbrombernsteinsäure*, Tafeln aus W., F. 165°, über. Die maleinoide Chlorbrombernsteinsäure wird durch Dest. über P_2O_5 in Chlormaleinsäure, durch andauerndes Kochen mit W. in Chlorfumarsäure, durch konz. HCl in ihre fumaröide Form, durch methylalkoh. KOH in Traubensäure und Mesowensäure und durch $\text{A. u. H}_2\text{SO}_4$ in den öligen *maleinoiden Chlorbrombernsteinsäurediäthylester*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CBr}$, verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2883—88. 13/12. [6/11.] 1897. Riga. Polytechnikum.)

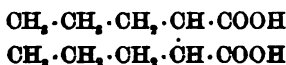
FROMM.

K. Auwers, *Untersuchungen über substituierte Bernsteinsäuren*. Zur Vervollständigung der Kenntnis der Dicarbonsäuren von der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_4$ (vergl. LIEBIG'S Ann. 292. 132. 152; C. 96. II. 580) wurden die *Methyläthylbernsteinsäuren* untersucht. Die *hochschmelzende symmetrische Säure* hat den F. 180°; K. 0,0213; zur Identifizierung wurden substituierte Amidosäuren und Imide dargestellt. Die *niedrigschmelzende symmetrische Säure* kann rein nur durch das Ca-Salz gewonnen werden; F. 101—102°; K_{25} . 0,0212 u. K_{100} . 0,0204 (früher ist aus Versehen K. 0,00985 und 0,00975 angegeben worden); es sind also die Säuren von BISCHOFF, ZELINSKI und AUWERS identisch. Von der α -Methyläthylbernsteinsäure wurde nachgewiesen, daß sie mit der *Isopimelinsäure* aus Amylenbromid (BAUER und SCHULER; HELL und SCHAD) identisch ist; F. 104°; K. 0,0095 (früher aus Versehen K. 0,0248 angegeben); die SS. sind auch kristallographisch identisch. Dagegen zeigten sich einige abweichende Eigenschaften der Salze. Vers., die Säure von HELL und SCHAD aus Amylen vom Kp. 29—35° zu gewinnen, lieferten nur *Isopropylbernsteinsäure* in geringer Ausbeute (das Amylen enthielt *Isopropyläthyl*), der Vergleich mit einem Präparat von BAUER lieferte aber den Identitätsbeweis besonders durch die Unters. der p-Tolidsäure und des p-Tolids (für dergleichen Nachweise sind die Anilsäure und Anilide sehr geeignet). — Eine Trennung der stereoisomeren α - β -Dimethylglutarsäuren ist noch nicht gelungen. — Die *Diisopropylbernsteinsäure* (I.) ist nur in einer Modifikation bekannt; Vf. vermutete, daß die Anhäufung und Zusammendrängung der Methylgruppen daran Schuld sei und nicht die Schwere der Seitenketten. Die zum Vergleich geeigneten *Di-n-propylbernsteinsäure* (II.) u. *s- α - α -Diisopropylglutarsäure* (III.)

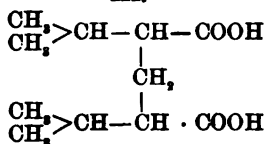
I.



II.



III.



ließen sich nicht in hinreichenden Quantitäten gewinnen, wohl aber die *s-Bidecylbernsteinsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$, die wirklich in zwei isomeren Modifikationen

darstellbar ist. — Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden von P. WALDEN ausgeführt (LIEBIG'S Ann. 298. 147—54. 23/11. [6/10.] 1897.)

RASSOW.

K. Auwers u. R. Fritzweiler, *Über symmetrische Methyläthylbernsteinsäuren*. Zur Darst. der SS. wurde Natriummethylmalonester mit α -Brombuttersäureester in

Xylol 140—160 Stdn. gekocht, der *Tricarbonester* im Vakuum destilliert ($K_{p_{11}}$ 154 bis 164°; Ausbeute ca. 40%, der Theorie, und mit verd. H_2SO_4 (1:1) versetzt. Durch Umkrystallisieren aus W. ist die fumaröide S. leicht zu reinigen; die in der Mutterlauge enthaltene maleinoide S. wird durch Erhitzen auf 150° in das Anhydrid verwandelt, durch Vakuumdestillation ($K_{p_{11}}$ 150—160°) von den Glutarsäureanhydriden befreit und dann von fumaröider S. durch das Kalksalz getrennt. *Fumaröide-s-Methyläthylbernsteinsäure*, $C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH$, $CH_3 \cdot CH \cdot COOH$, lange, flache Nadeln aus Wasser;

F. 180°, spaltet bei 190° W. ab; ll. in A., Ä., Aceton, zl. in Eg., wl. in Chlf., swl. in Bzl. und Toluol, fast unl. in Lg., 100 Tle. W. lösen bei 17° 3 Tle. S. Die Lsg. des Natriumsalzes (5%ig) giebt mit $Ni(NO_3)_2$ in der Hitze hellgrünen, amorphen Nd.; mit $ZnSO_4$ in der Hitze weisse, körnige Fällung, die beim Erkalten verschwindet; $MnSO_4$ in der Hitze geringer Nd.; $CdSO_4$ in der Hitze feinkörnigen Nd.; $AgNO_3$ in der Kälte weissen Nd.; $CuSO_4$ in der Kälte feinblättrigen, blaugrünen Nd., der sich beim Kochen verändert; $Pb(OCOCH_3)_2$ in der Kälte körnigen, weissen Nd.; $BaCl_2$ in der Kälte geringen feinen Nd.; $CaCl_2$ in der Kälte kein Nd., in der Hitze farblosen, würfelförmigen Nd., der beim Erkalten wieder verschwindet. $C_6H_{10}O_4Ca$, wasserfrei, derbe Blättchen beim Eindunsten gewonnen. — *Maleinoide-s-Methyläthylbernsteinsäure*, haarfeine, sternförmig geordnete, glänzende Blättchen aus W.; F. 101 bis 102°; spaltet bei 160° W. ab; ll. in allen organischen Mitteln außer Lg., worin sie wl. ist; 100 Tle. W. lösen bei 12° 15,6 Tle. S. Eine 5%ige Lösung des Na-Salzes liefert mit $Ni(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $CaSO_4$ erst in der Hitze Ndd., die in Kälte wieder verschwinden; mit $AgNO_3$, $CuSO_4$, $Pb(OCOCH_3)_2$ schon in der Kälte Ndd.; mit $BaCl_2$ in der Kälte leichte Trübung, in der Hitze sechseckige Tafeln, die beim Erkalten sich nicht wieder lösen; $CaCl_2$ in der Kälte dicke Fällung, die in der Hitze nicht verschwindet. $C_6H_{10}O_4Ca + H_2O$. — Umlagerung der Säuren. Bei längerem Sieden des Anhydrids (K_p 245°) geht die fum. S. grösstenteils in die maleinoide S. über, auch schon bei 210—220°. Acetylchlorid wirkt nicht umlagernd, durch konz. Salzs. entsteht bei ca. 200° aus beiden SS. ein Gleichgewichtszustand, in dem die fumaröide überwiegt.

Derivate der fumaroiden Methyläthylbernsteinsäure. *p-Tolilsäure*, $CH_3 \cdot CH(COOH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5)COOH$. Aus dem Anhydrid mit p-Toluidin in Bzl. gewonnen. Feine, farblose, rosettenförmig geordnete Nadeln aus verd. A.; F. 175—176°; ll. in A., Ä., Essigester, swl. in Bzl., fast unl. in Lg. Wandelt sich durch Acetylchlorid um in das *p-Tolil*, $C_{14}H_{11}NO_3$, strahlig verwachsene, feine, glänzende Nadeln aus Lg.; F. 109—110°, in Chlf., Bzl., Essigester, zl. in A. u. Ä., wl. in k. Lg. und W. — Ein anderes Prod. (F. 86—89°) erhält man bei Einw. des Acetylchlorids in der Wärme oder aus fumaröider S. mit der äquimolekularen Menge p-Toluidin bei kurzem Sieden. — *Anilsäure*, $C_{13}H_{11}NO_3$, wie die p-Tolils. gewonnen; Krystalle aus verd. A.; F. 164—165°; ll. in A., Eg., Chlf., Essigester, zl. in Ä., swl. in W., Bzl., Lg. Giebt mit Acetylchlorid das *Anil*, $C_{13}H_{11}NO_3$, F. 103—104°; außer Lg. in allen organischen Mittel ll.

Derivate der maleinoiden Säure. *p-Tolilsäure*, $C_{14}H_{11}NO_3$, leichter l. in Bzl. als das Derivat der fumaroiden S.; glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 147 bis 148°; all. in A. und Essigester, zl. in Eg. und Chlf., wl. in Ä. und Bzl., swl. in Lg. und W. Liefert mit Acetylchlorid dasselbe *p-Tolil*, $C_{14}H_{11}NO_3$, wie die fumaröide S., F. 109—110°. — Zwei *Anilsäuren*, $C_{13}H_{11}NO_3$, werden aus dem Anhydrid durch Anilin gewonnen; durch fraktionierte Fällung der alkal. Lsg. mit H_2SO_4 getrennt. Schwerer l.: stumpfe, prismatische Nadeln, F. 139—140°, leichter l.: schmale Blättchen, F. 100—102°. Das *Anil*, aus dem Gemisch mit Acetylchlorid gewonnen, ist mit dem der fumaroiden S. identisch. — *β-Naphtilsäure*, $C_{11}H_9NO_3$, entstand als

Gemisch von glänzenden Blättchen und dicken Nadeln, das nicht getrennt wurde. *β-Naphthil*, $C_{11}H_{11}NO_2$, stumpfe, prismatische Nadeln aus A.; F. 159–160°; ll. in Ohlf., Bzl., Eg., sl. in Essigester, swl. in A., wl. in Ä., swl. in Lg., PAe u. W. (LIEBIG's Ann. 298. 154–66. 23/11. [6/10.] 1897.) RASSOW.

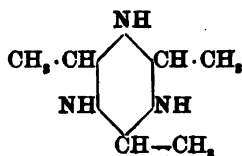
K. Auwers und R. Fritsweiler, *Über asymmetrische Methyläthylbernsteinsäure*. Methyläthylessigsäure wurde nach HELL-ZELINSKI-VOLHARD bromiert und direkt in den Methylester der *α-Brommethyläthylessigsäure* übergeführt (Kp_{12-14} . 63–65°; unter gewöhnlichem Druck Kp . 168–170° ohne Zers.). Die Umsetzung dieses Esters mit Natriummalonester nach der Formel $NaCH \cdot (CO_2R)_2 + C_4H_8 \cdot C(CH_2)Cr \cdot COOR = (CO_2R)_2 \cdot OH \cdot C(CH_2)(C_2H_5) \cdot CO_2R + NaBr$ verläuft immer wenig glatt, am besten noch in Xylol bei höherer Temp. Es wurden ca. 30% der Theorie an Tricarbonsäureester, Kp_{12} . 135–160°, der zur Hälfte aus Glutarsäureestern besteht, gewonnen. Er wird mit H_2SO_4 verseift, und die Rohsäuren werden auf 200° erhitzt, dabei wurden die Glutarsä. nicht verändert (Öl, Kp_{20} . 190–210°), während die Bernsteinsä. in das Anhydrid übergeht (Kp_{12} . 120–140°; Kp_{20} . 241–242°). *α-Methyläthylbernsteinsäure*, $COOH \cdot C(CH_2)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COH$, aus dem Anhydrid durch W. erhalten. Rhombische, wasserhelle, glänzende Prismen; nach den Messungen von O. GOLDSCHMIDT mit der S. von BAUER-HELL krystallographisch identisch. F. 103–104°; all. in A., Ä., Essigester, ll. in W., Eg. und Methylalkohol, wl. in k., all. in h. Bzl., wl. in Lg.; 100 Teile W. lösen bei 15° 15,4 Teile S.; K. 0,0095. Salze. $C_4H_{10}O_4Cd + 2H_2O$. $C_4H_{10}O_4Cu$ wurde wasserfrei erhalten. $C_4H_{10}O_4Ni$ wurde mit wechselndem Wassergehalt erhalten ($\frac{1}{2}H_2O$, $1H_2O$, $1\frac{1}{2}H_2O$, $2H_2O$). $C_4H_{10}O_4Sr + 2H_2O$ (?). Calciumsalz; der von SCHAD angegebene Wassergehalt ist falsch berechnet und stimmt ungefähr zu $C_4H_{10}O_4Ca + 1H_2O$. *Anilidsäure*, $COOH \cdot C(CH_2)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, oder $CO(NHC_6H_5) \cdot C(CH_2)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. B. aus dem Anhydrid durch Anilin. Kleine, flache Blättchen aus verd. A.; F. 168–169°; ll. in A., wl. in Ohlf., Bzl., Ä., Lg., W. — *Anil.*, $C_{11}H_{11}NO_2$, aus der vorigen mit Acetylchlorid; Nadeln aus verd. A.; F. 60–61°; ll. in den gebräuchlichen organischen Mitteln. — *p-Tolidsäure*, $C_{11}H_{11}NO_2$; feine Nadeln; F. 162°; ll. in A., sl. in Ä.; wl. in h. Bzl., fast unl. in W. und Lg. — *p-Tolil.*, $C_{11}H_{11}NO_2$; feine, glänzende Nadeln aus Lg.; F. 64–65°; ll. in den meisten organischen Mitteln, mäfsig l. in Lg. — *β-Naphthilsäure*, $C_{11}H_{11}NO_2$; strahlig verwachsene, seideglänzende Nadeln aus verd. A.; F. 179°; ll. in A., Eg., sl. in Ä. und Ohlf., wl. in Bzl., fast unl. in W. und Lg. — *β-Naphthil*, $C_{11}H_{11}NO_2$; kleine, weisse Nadeln aus Lg. und wenig Bzl.; F. 96–97°; ll. in den meisten organischen Mitteln. (LIEBIG's Ann. 298. 166–77. 23/11. [6/10.] 1897.) RASSOW.

K. Auwers und F. Mayer, *Isopropylbernsteinsäure aus Amylen*. Amylen, vom Kp . 29–35° (KAHLBAUM), wurde in das Dibromid (s. HELL u. WILDERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 220; C. 91. I. 495), dann in das Dicyanid und die Dicarbons. (s. HELL u. SCHAD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 1398; C. 91. II. 14) übergeführt; Ausbeute sehr gering. Die S. wurde erst aus Lg., dann aus Bzl. und W. umkrystallisiert, F. 116°, und erwies sich als identisch mit *Isopropylbernsteinsäure*, $COOH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$ (vgl. BAEYER und ÖHLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 36; C. 96. I. 548), entstanden aus Isopropyläthyl, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH : CH_2$, des Amylens. — Die *p-Tolidsäure* entstand aus dem Anhydrid (durch Erhitzen auf 220° gewonnen) und p-Toluidin; krystallisiert aus verd. A.; F. 142°. Ebenso die aus der nach v. BAEYER und ÖHLER gewonnenen S. dargestellte p-Tolils. (F. 143–144°). (LIEBIG's Ann. 298. 177–79. 23/11. [6/10.] 1897.) RASSOW.

K. Auwers und F. Betteridge, *Über symmetrische Bidecylbernsteinsäuren*. *Laurinsäure* wurde nach HELL-VOLHARD-ZELINSKI bromiert und das Bromid in den Äthylester verwandelt (Kp_{11} . 170–174°). Der *α-Bromlaurinsäure*ester liefert mit Ag bei 150° ein Öl vom Kp_{12-14} . 200–265°, das mit H_2SO_4 verseift wurde und ölige SS.

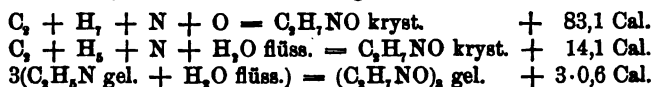
gibt. Diese liefern, durch das wl. Natriumsalz gereinigt, ein allmählich erstarrendes Säuregemisch; durch Lg. getrennt in: 1. *hochschmelzende Bidecybernsteinäure*, $\text{COOH} \cdot \text{OH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}) \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}) \cdot \text{COOH}$; weiße Nadeln aus Bzl. und Lg.; F. 134°; ll. in h. Bal.; wl. in h. Lg., fast unl. in W., und 2. *niedrigschmelzende Bidecybernsteinäure*, feine Prismen aus Lg.; F. 74°; sl. in h. Lg. und fast allen organischen Mitteln; fast unl. in W. (LIEBIG's Ann. 298. 179—81. 23/11. [6/10.] 1897.) RASS.

Marcel Delépine, Über Aldehydammoniak. Beim Studium der thermochemischen Eigenschaften des Aldehydammoniaks ist Vf. zu der Ansicht gelangt, daß die bisher für diesen Körper aufgestellten Formeln falsch sind, und daß derselbe das Hydrat einer neuen Base, des *Äthylidenimins*, darstellt. Die Analyse dieser Base führt zu der Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$. Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen ergaben keine scharfen Resultate, doch ergab die Unters. des Pikrats, daß der Base die dreifache Molekulargröße zukommt, u. stellt Vf. für das Aldehydammoniak die Formel



($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$)₃ · 3H₂O und für die neue Base ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$)₃ nebenstehende Formel auf. Man erhält das *Äthylidenimin*, wenn man Aldehydammoniak 2—3 Tage im Vakuum über Schwefels. aufbewahrt. Die ursprünglichen Krystalle gehen hierbei nach und nach in glänzend weiße über, deren Seitenlänge zuweilen mehrere Millimeter beträgt. F. 85°. Kp. 123—124°

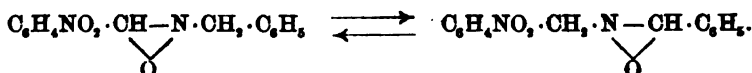
bei gew. Druck. Geruch an Acetamid erinnernd, l. in W., A., Eg., Ohf., Bzl., Xylol. Aus Chlf. oder Bzl. erhält man durch Verdunstung bei gew. Temperatur grobe, durchsichtige Krystalle. Die Dampfdichtebest. ergab bei 261° einfache Molekulargröße $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{NH}$. Verbrennungswärme für das einfache Molekül 347,13—347,6 Cal. Bildungswärme für das dreifache Molekül +40,5 Cal. (Hydrat, Aldehydammoniak.) Molekulargröße in wss. Lsg. annähernd ($\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$)₃. Dampfdichtebest. bei 182° ergab fast völlige Dissociation. Verbrennungswärme für das einfache Molekül 346,54—347,0 Cal. Bildungswärme:



Pikrat. ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$)₃, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{NO}_2)_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Aus den Komponenten in absolut alkoh. Lsg. Gelbe, lange Nadeln, zl. in A., all. in W. Zers. sich in wss. Lsg. in Aldehyd u. Ammoniumpikrat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 951—54. [6/12.* 1897.])

POSNER.

Karl Neubauer, Intramolekulare Umlagerung der Äther einiger Isoaldoxime. (Mitgeteilt von Robert Behrend.) Der Mechanismus der Umlagerung des Stickstoffbenzyläthers des p-Nitrobenzaloxims in den isomeren Stickstoff-p-nitrobenzyläther des Benzaloxims u. umgekehrt durch kleine Mengen Natriumäthylat ist noch nicht aufgeklärt (vgl. LIEBIG's Ann. 265. 238; C. 91. II. 807):



Benzyl-m-nitroisobenzaloxim geht in m-Nitrobenzylisobenzaloxim über, aber nicht umgekehrt; das Benzylisobenzaloxim ist beständig. Es wurde eine größere Anzahl Äther auf ihre Umlagerungsfähigkeit untersucht.

Benzyl-m-nitroisobenzaloxim lagert sich bei längerem Kochen mit A. u. wenig Natriumäthylat fast vollständig um in *m-Nitrobenzylisobenzaloxim* (neben etwas Harz); nadelförmige Krystalle; F. 114—115°. Liefert bei der hydrolytischen Spaltung β-m-Nitrobenzylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHOH}$; farblose Nadeln aus W.;

F. 79,5—80,5°. Dieses kondensiert sich mit *m*-Nitrobenzaldehyd zu *m*-Nitrobenzyl-*m*-isobenzaldoxim, $C_6H_4NO_2 \cdot CH_2 \cdot N-CH \cdot C_6H_4NO_2$, kleine Blättchen aus h. A.,



F. 185°. — *Benzylisönanthaldoxim*, $C_{14}H_{21}NO$, wurde aus Önanthol und salzsaurem β -Benzylhydroxylamin durch wss. Sodalag. nur vom F. 78° gewonnen (H. GOLDSCHMIDT giebt 82° an). Blätterige, fettglänzende Krystalle aus Lg. oder Bzl.; ll. in A., Ä. u. Bzl. Sowohl bei der Darst. als bei den Umlagerungsverss. entstand ein Öl, das bei der Spaltung Benzaldehyd lieferte, also den isomeren Ä. enthielt, aber nicht krystallisierte. — *Benzylisoximmetaldoxim*, $C_{16}H_{18}NO$, wie alle folgenden Äther aus salzsaurem β -Benzylhydroxylamin und dem Aldehyd in alkoh. Lsg. durch Natriumbicarbonat gewonnen. Glänzende, hellgelbe Blättchen aus verd. A.; F. 130°. Lagert sich nicht um. — *Benzyl-o-chlorisobenzaldoxim*, $C_{14}H_{11}ClNO$, Würfel aus Lg.; F. 86°. Lagert sich nicht um. — *Benzyl-o-nitroisobenzaldoxim*, $C_{14}H_{11}N_2O_3$, gelbliche Nadeln aus sehr verd. A.; F. 125—126°. Lagert sich nicht um. — *Benzyl-m-nitroisoximmetaldoxim*, $C_{16}H_{14}N_2O_3$, gelbe, glänzende Blättchen aus Bzl.; F. 123°; l. in A. und Ä., unl. in PAe. Lagert sich nicht um. — *Benzyl-p-oxyisobenzaldoxim*, $C_{14}H_{11}NO_2$, lange, farblose Nadeln aus verd. A.; F. 203°; unl. in Ä. u. Bzl. Wurde nicht umgelagert. — *Benzylisosalicylaldoxim*, $C_{14}H_{11}NO_2$, F. 101—102°. Liefs sich nicht umlagern. — Die Frage, ob diese ÄÄ. die allein stabile Form darstellen, wie es beim *m*-Nitrobenzylisobenzaldoxim der Fall ist, oder ob beide Formen:



bei gewissen Kombinationen gegen Natriumäthylat beständig sind, liefs sich wegen der Schwierigkeit der Beschaffung des Materials nicht entscheiden. Beim Benzyl-*p*-chlorisobenzaldoxim und *p*-Chlorbenzylisobenzaldoxim zeigt sich die reziproke Umwandelbarkeit wie bei den betreffenden Nitroverb. — Darst. des *p*-Chlorbenzylisobenzaldoxims. β -Di-*p*-chloräbenzylhydroxylamin, $(C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2NOH$, aus *p*-Chlorbenzylchlorid, NH_4OCl , u. Na_2CO_3 in A. gewonnen. Weiße Nadeln aus A.; F. 121 bis 122°; zl. in Ä. und Bzl., unl. in PAe. Liefert bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$, u. Eg. *p*-Chlorbenzyl-*p*-chlorisobenzaldoxim, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N-CH \cdot C_6H_4Cl$, glänzende,



weiße Tafeln aus A.; F. 141°, zl. in Ä., daraus durch PAe. fällbar. Wird durch Salzs. in der Hitze gespalten zu *p*-Chlorbenzaldehyd u. β -*p*-Chlorbenzylhydroxylamin, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NHOH$, lange Nadeln aus A. durch PAe.; F. 87—88°; l. in h. W.; zers. sich beim Aufbewahren. Salzsaures Salz, $C_6H_4ClNO \cdot HCl$, lange, prismatische Krystalle aus A. durch Ä.; F. 165—166°. — *p*-Chlorbenzylisobenzaldoxim, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N-CH \cdot C_6H_5$, aus dem vorigen wie die anderen ÄÄ. dargestellt. Kleine, rhom-



bische Blättchen aus verd. A.; F. 125—126°; ll. in Bzl., zwl. in A., unl. in PAe. — *Benzyl-p-chlorisobenzaldoxim*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N-CH \cdot C_6H_4Cl$, aus *p*-Chlorbenzaldehyd u.

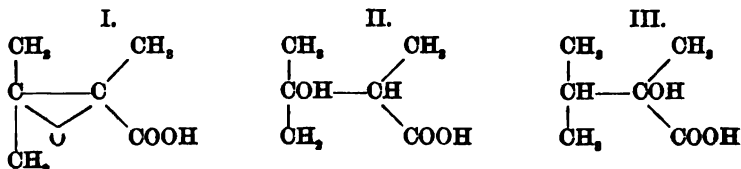


β -Benzylhydroxylamin. Lange, prismatische Nadeln aus verd. A.; F. 121°; ll. in Ä. u. Bzl., aus diesen Lagg. durch PAe. fällbar. Die beiden letztgenannten ÄÄ. werden durch Kochen mit A. und Natriumäthylat quantitativ in dieselbe Verb. vom F. 94°, die sich als eine Doppelverbindung gleicher Moleküle Benzyl-*p*-chlorisobenzaldoxim und *p*-Chlorbenzylisobenzaldoxim erwies, und auch durch Zusammenkrystallisieren beider Komponenten erhalten wurde. Sie liefs sich durch Krystallisieren nicht

trennen, ist aber, wie die Gefrierpunktniedrigung zeigt, in Benzollsg. vollkommen dissoziiert.

Die Darst. des β -Benzylhydroxylamins kann in sehr einfacher Weise durch Umsetzung von Benzylchlorid mit Acetoxim in essigsaurer Lsg. nach der Methode von BEHREND u. PLATNER (LIEBIG's Ann. 273. 364; C. 94. I. 1053) erfolgen. Die Vermutung von PLATNER, daß sich dabei intermediär essigsaurer Hydroxylamin bildet, hat sich nicht bestätigt. (LIEBIG's Ann. 298. 187—201. 23/11. [28/9.] 1897. Univ.-Lab. Leipzig u. Org. Lab. d. Techn. Hochschule Hannover.) RASSOW.

C. Pomeranz, *Zur Kenntnis des Pinakolins*. Auf Grund seiner Unters. — Einw. von HBr auf das Pinakolin und von HJ auf den Pinakolinalkohol — hatte DELACRE (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1202 u. 123. 245; C. 96. II. 85 u. 575) die FRIEDEL SILVA'sche symmetrische Strukturformel für das Pinakolin wieder aufgegriffen. Diese unwahrscheinliche Ansicht schien durch frühere Unters. von GLÜCKSMANN und SCHINDLER in gewisser Weise gestützt zu werden. GLÜCKSMANN hatte durch Oxydation des Pinakolins, $C_8H_{12}O$, eine Ketons., $C_6H_{10}O_2$, die Trimethylbrenztraubens., erhalten, die durch Reduktion in die Trimethylmilchs., $C_6H_{12}O_3$, überging. Diese S. zerfiel beim Erwärmen mit Schwefels. in CO , H_2O u. einen Körper $C_5H_{10}O$, der von SCHINDLER als Methylisopropylketon erkannt wurde. Unter Annahme der DELACRE'schen Pinakolinformel käme der Ketons. $C_6H_{10}O_2$, die Formel I. und der Oxy. $C_6H_{12}O_3$, eine der beiden folgenden, II. oder III. zu:

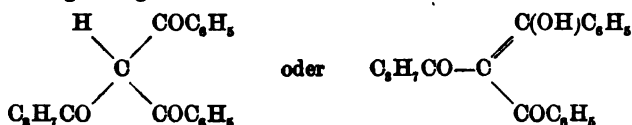


Da nun nur die S. III. in CO , H_2O und Methylisopropylketon zerfallen kann, so müßte bei der Annahme der DELACRE'schen Formel die Oxy. $C_6H_{12}O_3$ mit der Methylisopropoxyessigsäure identisch sein. Vf. stellt diese bisher unbekannte S. aus Methylisopropylketon und HCN nach der Methode von WISLIZENUS u. URECH dar; die S., eine krystallinische M. (F. BECKE), F. 63°, sl. in W., A., Ä., ist mit der GLÜCKSMANN'schen Trimethylmilchs. nicht identisch. Vf. prüft ferner noch einmal die Identität der aus dem Pinakolin durch Oxydation entstehenden S. $C_6H_{12}O_3$, mit der synthetischen Trimethylsessigs., zumal die Angaben über das Calciumsalz der Trimethylsessigsäure von einander abweichen. Vf. findet denselben F. 34—35°, denselben Kp. 163°, in gleichen Konzentrationen der SS. dieselbe molekulare Leitfähigkeit, und auch ihre Kalksalze $(C_6H_{10}O_2)_2Ca + 4H_2O$ stimmten genau überein. (Monatshefte f. Chemie 18. 575—81. 30/11. [8/7.] Chem. Lab. der deutschen Univ. Prag.)

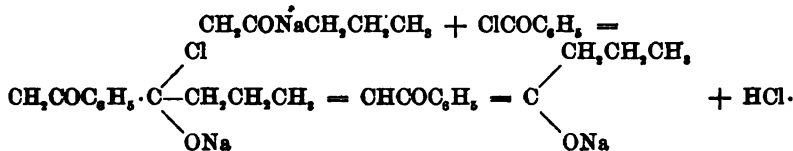
ROTH.

Paul C. Freer u. Arthur Lachman, *Die Einwirkung von Natrium auf Methylpropylketon und Acetophenon*. Frühere Untersuchungen von FREER über die Einwirkung von Natrium auf Ketone und Aldehyde hatten ergeben, daß, auch ohne direkt an zwei Carbonylgruppen gebunden zu sein, der Wasserstoff einer Methylengruppe sich durch Metalle ersetzen lasse. Um sich zu vergewissern, ob die B. von Natriumsubstitutionsprodd. allgemein den Carbonylverb. zukomme, studierten Vff. die Einw. von Natrium auf Methylpropylketon und Acetophenon in der Weise, daß sie eine Mischung des betreffenden Ketons mit Benzoylchlorid mit Natrium, in Ä. suspendiert, in Rk. brachten u. dann die äth. Lsg. mit verd. Alkali extrahierten. — I. Einwirkung von Natrium auf Methylpropylketon. Der alkal. Auszug enthielt viel Benzoesä., geringe Spuren einer Fetts. und ein festes Polyketon, F.

um 115°, das wohl als *Dibenzoylmethylpropylketon* anzusprechen ist u. seiner sauren Eigenschaften wegen folgende Konstitution zu besitzen scheint:



Der äth. Rückstand lieferte, destilliert, durchweg halogenhaltige Fraktionen, die sich — neben unverändertem Methylpropylketon — als Benzoylverb. des Isoketons, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, des Methylpropylcarbinols, $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CHOCOC}_6\text{H}_5$, und als Salzs. erwiesen. Das Entstehen der HCl bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Natrium-methylpropylketon erklären Vff. in folgenden Gleichungen:



Das Natriummonobenzoylmethylpropylketon tritt mit dem Benzoylchlorid dann in weitere Rk. Das *Natriummethylpropylketon* selbst ist sehr unbeständig, aus der Unters. seiner Benzoylverb. ergibt sich seine Formel zu: $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{smallmatrix} \diagup \text{ONa} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$.

II. Einwirkung von Natrium auf Acetophenon. Dieselbe verlief ganz analog, lieferte *Tribenzoylmethan*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} > \text{C} = \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, F. 222°, Benzoesä., *Acetophenonpinakon*, farblose Prismen, F. 120,5°, und ein *Keton*, Kp., 180—182°, u. viel teerartigen Rückstand; eine Benzoylverbindung eines Isoketons von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C} - \text{OCOC}_6\text{H}_5$ liefs sich nicht nachweisen, was wohl mit dem mehr negativen Charakter dieses Ketons zusammenhängt. — Vff. berichten noch über Versuche mit *Mesityloxyd* und *Diäthylketon*, die aber ergebnislos verliefen, und weisen zum Schluss darauf hin, daß eine vollständige Erklärung der Rkk. zwischen Benzoylchlorid und Natriumketonen noch nicht möglich sei. (Amer. Chem. J. 19. 878—90. Dezember [Juli] 1897. Ann Arbor.)

ROTH.

A. Matrot, *Über die Umwandlung des Sorbits in Sorbose durch Mycoderma vini.* Beim Stehenlassen von Vogelbeersaft an der Luft, um die Oxydation des Sorbits in Sorbose hervorzurufen (PELOUZE), erhält man je nach den Umständen verschiedene Resultate. Nur in einer kleinen Anzahl von Fällen erhält man eine reichliche B. von Sorbose. In allen Fällen findet man aber die Fl. von einem Schleim bedeckt. Vf. hat diesen Vorgang eingehender untersucht u. gefunden, daß die eine der beiden Arten von Mikroorganismen, welche sich auf dem Vogelbeersaft entwickeln, mit *Mycoderma vini* identisch ist, und das letztere Sorbit in Sorbose verwandelt. Zur Darst. der *Sorbose* giebt Vf. daher folgende Darstellungsmethode an: Der Vogelbeersaft wird durch Alkoholgärung von den vergärbaren Zuckern befreit, dann in breiten, flachen Schalen ausgebreitet, *Mycoderma vini* eingesät und das Ganze auf 30° erwärmt. Der Verlauf der Rk. wird durch Unters. mit FEHLING'scher Lag. kontrolliert. Wenn die Reduktion sich nicht mehr vermehrt, ist die Operation beendet. Die Dauer derselben wechselt mit der Größe der Oberfläche. Bei einer Oberfläche von 3 qdm pro Liter wird der Zuckergehalt um 10 g in 24 Stdn. vermehrt. Nach beendigter Gärung wird die Fl. mit Bleiacetat versetzt, der Überschufs von

Pb durch H_2SO_4 entfernt, Fl. filtriert u. im Vakuum eingedampft. Beim Abkühlen erhält man kryst. Sorbose, welche durch Krystallisation gereinigt wird. — *Sorbose-osazon*, F. 164° .

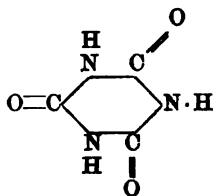
In gleicher Weise kann die Sorbose aus reinem Sorbit und aus den nicht krystallisierenden Rückständen der Darst. desselben gewonnen werden. Man l. Sorbit (10%) in Wein oder einem künstlichen Nährmittel. Es kommt dann manchmal vor, daß das Ferment auf den Lagg. nicht gedeiht. Dann kultiviert man *Mycoderma vini* auf etwas Wein und nimmt, wenn die Mikrobe die Oberfläche bedeckt, die untenstehende Fl. weg und ersetzt sie durch die Sorbitlag. — Je nach der Natur der Fl. entwickelt *Mycoderma vini* sich in verschiedenen Formen. Die Einw. dieser verschiedenen Formen oder was wahrscheinlicher ist, dieser verschiedenen Arten auf mehratomige Alkohole ist verschieden. Die Unters. über diesen Gegenstand soll fortgesetzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 874—76. [29/11.* 1897.] Labor. von JUNGFLIEß.)

HESSE.

E. Erlenmeyer jun., *Über eine anscheinend allgemeine Reaktion der α -Amidosäuren von der Formel $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf Glykokoll entsteht, wie Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1527; C. 97. II. 298) nachgewiesen hat, schließlic Glyoxyls. u. Benzylidenisodiphenyloxäthylamin. Durch die vorliegenden Verss. zeigt Vf., daß diese Rk. analog verläuft, wenn statt des Glykokolls *Asparaginsäure*, *Leucin* oder *Tyrosin* verwendet werden. Auch in diesen Fällen wird Benzylidenisodiphenyloxäthylamin und aus dieser Verb. Isodiphenyloxäthylamin gewonnen. Die Ketonsa., welche bei diesen Rkk. neben der Base entstehen sollten, wird Vf. zu isolieren suchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2896—99. 13/12. [1/12.] 1897. Straßburg i. E.)

FROMM.

Paul Lemoult, *Über die Alkylisocyanurate u. die Konstitutionsformel der Cyanursäure.* Vf. hat die Umwandlung der Isocyanursäureester in die polymeren Verbh. thermochemisch untersucht. Das *Trimethylisocyanurat*, $(\text{OON}\cdot\text{CH}_3)_3$, krystallisiert in großen Krystallen, F. 175° , Verbrennungswärme pro Gramm 4118,27 cal., molekulare Verbrennungswärme bei konst. Volum 704,22 Cal., bei konst. Druck 703,8 Cal., molekulare Bildungswärme 172,5 Cal. — *Triäthylisocyanurat*, $(\text{OCN}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_3$, F. 95° , Verbrennungswärme pro Gramm 5482,8 cal., molekulare Verbrennungswärme bei konst. Volum 1167,83 Cal., bei konstantem Druck 1168,27 Cal., molekulare Bildungswärme 197,9 Cal. Aus dem Vergleich der Bildungswärme bei konst. Druck dieser beiden Ester ergibt sich, daß dieselben reguläre homologe Ester sind. Vergleicht man aber die Verbrennungswärme des Trimethylisocyanurats mit derjenigen der Cyanursäure



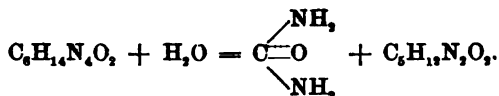
(220 Cal.), so ergibt sich eine Differenz von 161,3 Cal. Diese Zahl ist bedeutend größer, als dem Maximum (157 Cal.) der Vermehrung der Verbrennungswärme zwischen zwei aufeinander folgenden Homologen entspricht. Diese Zahl nähert sich vielmehr der Zahl 163—164 Cal., welche der Substitution von CH_3 an einem N-Atom entspricht. Es würde diese Thatsache für nebenstehende Formel der Cyanursäure sprechen, nach welcher diese S. ein symmetrisches Tricarbimid

wäre. Diese Formel stimmt auch mit der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 121. 404; C. 95. II. 713) mitgeteilten Erscheinung der Spaltung der Cyanura. in NH_3 u. CO , bei Einw. von Alkalien in der Kälte überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 869—71. [29/11.* 1897].)

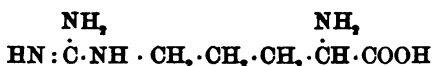
HESSE.

E. Schulze und E. Winterstein, *Über ein Spaltungsprodukt des Arginins.* SCHULZE und LIKIERNIK haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 2701; C. 91. II. 757) bei der Spaltung von Arginin Harnstoff erhalten. Zu diesem Zweck wird das Arginin

mit Ätzbaryt gekocht, die klare Lsg. durch CO_2 vom Baryt befreit, das Filtrat eingedunstet und der rückständige Sirup mit A. extrahiert. Nach dem Abgießen der alkoh. Harnstoff enthaltenden Lsg. hinterbleibt eine alkalisch reagierende M., welche Vff. in alkal. Lsg. mit Benzoylchlorid behandeln. Bei diesem Verf. erhalten Vff. die von JAFFÉ beschriebene *Ornithursäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$, F. 184°, welche genau identifiziert wird u. bereits von JAFFÉ als das Dibenzoylderivat des Ornithins angesprochen worden ist. Demnach ist das Arginin durch Ätzbaryt in *Ornithin* und *Harnstoff* gespalten worden:

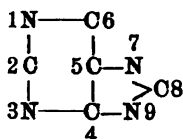


Da nach JAFFÉ das Ornithin nichts anderes zu sein scheint, als Diamidovaleriansäure, so dürfte dem Arginin etwa die Formel:



zukommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 80. 2879—82. 13/12. [25/11.] 1897. Zürich. Polytechn. Agrikulturchem. Lab.) FROMM.

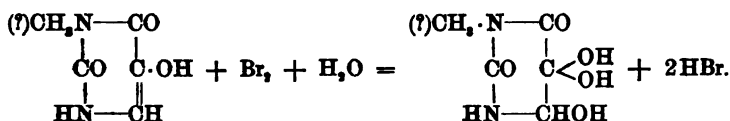
Wolf von Loeben, *Über δ -Methylharnsäure*. [Mittgeteilt von Robert Behrend]. Verf. hat die letzte der theoretisch möglichen vier Monomethylharns. dargestellt. Während für die β - u. γ -Methylharns. die Konstitution als 7-, bezw. 9-Methyl-2,6,8-



trioxypurin (vgl. das Schema von E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 557; C. 97. I. 747) feststeht, ist es für die am längsten bekannte α - und die neue δ -Methylharns. zweifelhaft, welche Stellung (1- oder 3-) der Methylgruppe zukommt. Die neue S. wurde aus Methylisodialurs. u. Harnstoff erhalten (vgl. BEHREND

und ROOSEN, LIEBIG's Ann. 251. 248; C. 89. I. 784).

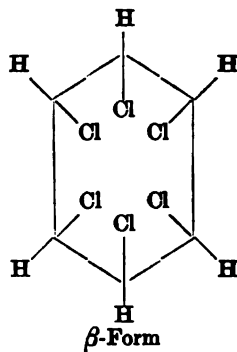
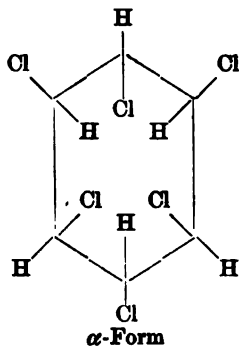
Methylisodialursäure, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5 = \text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, entsteht aus Methylisobarbiturs. durch Oxydation mit Brom u. W.; der gebildete Bromwasserstoff muß mit Ag_2CO_3 entfernt werden, da er sonst beim Eindunsten zersetzend wirkt.



Strahlige, rosettenartig geordnete Krystalle; ll. in W., zl. in A.; das Molekül W. ist ziemlich fest gebunden. Gibt mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ einen veilchenblauen Nd. Durch Kondensation mit Harnstoff in konz. H_2SO_4 bei 50° entsteht: δ -Methylharnsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, mkr. Prismen aus W., das Molekül W. entweicht bei 150°; l. in 527 Tln. sd. W. Gibt die Murexidrk., und mit PbO_2 oxydiert ein *Methylallantoin*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, das von dem von HILL aus α -Methylharns. dargestellten verschieden ist; F. 246°. — Die Aufklärung der Konstitution durch Kondensation von Methylisodialurs. mit a. Dimethylharnstoff um die gebildete Trimethylharns. mit den bekannten zu vergleichen gelang nicht, soll aber anderweitig versucht werden. (LIEBIG's Ann. 298. 181—87. 23/11. [28/9.] 1897. Univ.-Lab. Leipzig u. Org. chem. Lab. der Techn. Hochschule Hannover.) RASSOW.

Francois Edward Matthews, *Die Konstitution der isomeren Benzolhexachloride nach Collie's Raumformel*. Nach der von COLLIE (Proceedings Chem. Soc. 1896/97.

Nr. 182. 143; C. 97. II. 545) aufgestellten Benzolformel sind zwei isomere Benzolhexachloride möglich, die als α - und β -Form unterschieden werden. Das Hexachlorid, welchem durch alkoh. Kali leicht Chlorwasserstoff entzogen wird, hat wahrscheinlich die α -Form, da in ihr jedes Chloratom o-Stellung zu einem auf derselben Seite des Kohlenstoffringes befindlichen Wasserstoffatom einnimmt. Die B. von Benzolderivaten aus Monoderivaten wird am besten durch die Annahme erklärt, daß eine vorgängige Entstehung unbeständiger o-Verbb. (nicht der von COLLIE angenommenen m-Verbb.) erfolgt. — Weshalb bei der Einw. von alkoh. Kali auf Benzolhexachlorid immer nur 1:2:4-Trichlorbenzol und nicht das s. Trichlorbenzol entsteht, wird durch die Formel von COLLIE nicht besser gedeutet, als durch die Formel



von KEKULÉ. Vor letzterer hat die COLLIE'sche Formel den Vorzug, daß sie nur die B. von zwei und nicht von mehr Hexachloriden voraussehen läßt, während bei Auffassung der Hexachloride als Cis- und Transmodifikationen mit maleinoiden und fumaroiden Stellungen eine größere Auswahl von Isomeren vorauszusehen wäre. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 185. 232—34. [2/12.* 1897].) BODLÄNDER.

N. M. Kizner, *Über die Konstitution von Hexahydrobenzol.* (J. pr. Chem. 56. 364—72. — C. 97. II. 345.) POSNER.

H. Causse, *Über eine den o-Phenolen eigentümliche Reaktion und über die Derivate des Antimonylbrenzkatechins.* Die schon früher beschriebenen Verbb. des Antimonoxys mit Brenzkatechin u. Pyrogallol stellen sich dar als antimonige Säure (SbO)OH in der das eine Sauerstoffatom durch einen zweiwertigen Phenolrest ersetzt ist. Die Ggw. eines solchen Restes erhöht die basischen Eigenschaften des Radikals. Die Körper geben Halogenverbb. welche den Oxyosalzen des Antimons entsprechen u. mit sd. W. unter Rückbildung der Hydroxylverbb. dissociieren. Die B. derartiger Verbb. ist den Orthophenolen eigentümlich und ermöglicht die Trennung derselben von Isomeren. *Antimonylbrenzkatechinhydroxyd*, (C₆H₄O₂:Sb)OH, ist als saures Antimonit des Brenzkatechins schon beschrieben. *Chlorür*, (C₆H₄O₂:Sb)Cl. Beim Mischen einer Lsg. von Antimonchlorür in wasserfreiem Methylalkohol mit einer gleichen Lsg. von Brenzkatechin. Zur Reinigung löst man in Salzs., verd. u. kocht. Beim Erkalten krystallisiert die Verb. in tafelförmigen Krystallen unl. in den gew. Lösungsmitteln. Gegen k. W. ziemlich beständig. *Bromür*, (C₆H₄O₂:Sb)Br. Aus Antimonbromür u. Brenzkatechin oder beim Lösen des Hydroxyds in Bromwasserstoffs. Aus sd., verd. Bromwasserstoffs. krystallisiert es mit gleichen Eigenschaften wie das Chlorür. *Jodür*, (C₆H₄O₂:Sb)J. 50 ccm einer 50%,ig. Jodwasserstoffs. werden mit dem dreifachen Vol. W. verd., erst mit Jodkalium, dann mit Antimonoxyd gesättigt, mit 25 g Brenzkatechin versetzt u. diese Lsg. zu einer 40—50° warmen Lsg. von 25 g Brenzkatechin in 50 ccm W. gegeben. Das Jodür setzt sich krystallinisch

ab. *Fluorür*, $(C_6H_4O_2 : Sb)F$. Darstellung und Eigenschaften analog dem Chlorür. *Oxalat*, $(C_6H_4O_2 : Sb)C_2O_4H$. Durch Eingießen einer salz. Lsg. des Chlorürs in sd. Lsg. von saurem Kaliumoxalat. Mikroskopische, unl. Nadeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 954—56. [6/12*. 1897].) POSNER.

S. di Bosco grande, *Zwei neue Derivate des Guajakols*. Aus Guajakol und Pikrins. entsteht in sd. alkoh. Lsg. *Guajakolpikrat*, $C_6H_4OH \cdot OCH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$, orangefarbene Nadelchen aus sd. W., F. 80°, welche sich im zerstreuten Tageslichte unter Abspaltung von Pikrins. zers. — In Ggw. von Zinkspänen wirkt Benzylchlorid

auf Guajakol unter Entw. von HCl und B. von *Benzylguajakol*, $C_6H_5 \begin{matrix} \nearrow OCH_3 \\ \searrow OH \\ \searrow OH, C_6H_5 \end{matrix}$,

gelbliches, schön fluoreszierendes Öl, $Kp_{\text{ass.}}$ 269—270°, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, D_{15}^{20} 1,138. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 6. II. 306—7. [7/11.* 1897]. Rom. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Armand Valeur, *Chinone und Hydrochinone*. Vf. berichtet über thermische Unters. der Homologen des Chinons u. Hydrochinons. Folgende Werte wurden bei den calorimetrischen Bestimmungen erhalten: *Benzochinon*: Verbrennungswärme pro Gramm 6091,2 cal., Bildungswärme +47,0 Cal. — *Toluchinon*: Verbrennungswärme pro Gramm 6598,8 cal., molekulare Verbrennungswärme 805,05 Cal. (konstant. Vol.), 805,3 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme +61,8 Cal. — *Thymochinon*, F. 45°, Verbrennungswärme pro Gramm 7764,9 cal., molekulare Verbrennungswärme 1273,4 Cal. (konst. Vol.), 1274,6 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme +82,4 Cal. — *Hydrochinon*: Verbrennungswärme pro Gramm 6228,8 cal., molekul. Verbrennungswärme 685,4 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme +87,3 Cal. — *Hydrotoluchinon*, F. 126°, Verbrennungswärme pro Gramm 6744,7 cal., molekulare Verbrennungswärme 836,3 Cal. (konst. Vol.), 836,9 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme +99,2 Cal. — *Hydrothymochinon*, F. 139°, Verbrennungswärme pro Gramm 7880 cal., molekulare Verbrennungswärme 1308,9 Cal. (konst. Vol.), 1308,6 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme +117,4 Calorien.

Die Differenz der Bildungswärme (14,8 Cal.) zwischen Toluchinon u. Chinon ist beträchtlich, während zwischen Bzl. und Toluol dieselbe nur 6,4 Cal. beträgt. Diese Thatsache findet man nicht allein in der Chinonreihe, sondern auch bei den Phenolen, Aminen etc., wo die Differenz zwischen den Bildungswärmen des ersten und zweiten Gliedes noch größer ist: 19,5 Cal. zwischen Phenol und Cresylol, 17,1 Cal. zwischen Anilin und o-Toluidin. Vernachlässigt man die ersten Glieder jeder Reihe, so findet man, daß zwischen den Phenolen und Chinonen die Homologiebeziehungen parallel sind:

o-Cresylol . . . 56,3 Cal.	} Differenz:	Toluchinon . . . 61,8 Cal.	} Differenz:
Thymol . . . 76,0 „		19,7 Cal.	

Die Differenz zwischen der Bildungswärme eines Chinons und der des entsprechenden Phenols scheint konstant ca. 6 Cal. zu betragen (mit Ausnahme der ersten Glieder). — Aus den vorstehenden Zahlen lassen sich folgende Gleichungen berechnen, durch welche die Reduktion der Chinone zu den Hydrochinonen ausgedrückt wird:

Chinon + H₂ = Hydrochinon +40,3 Cal.

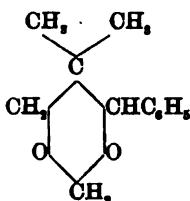
Toluchinon + H₂ = Hydrotoluchinon . . . +37,4 „

Thymochinon + H₂ = Hydrothymochinon . +35,0 „

Die Wärmeentw., welche die Rk. begleitet, vermindert sich also im gleichen Maße, wie das Mol.-Gew. zunimmt. Mit anderen Worten: Von den drei Chinonen zeigt das gewöhnliche Chinon das ausgesprochenste Oxydationsvermögen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 872—74. [29/11.* 1897].) HESSA.

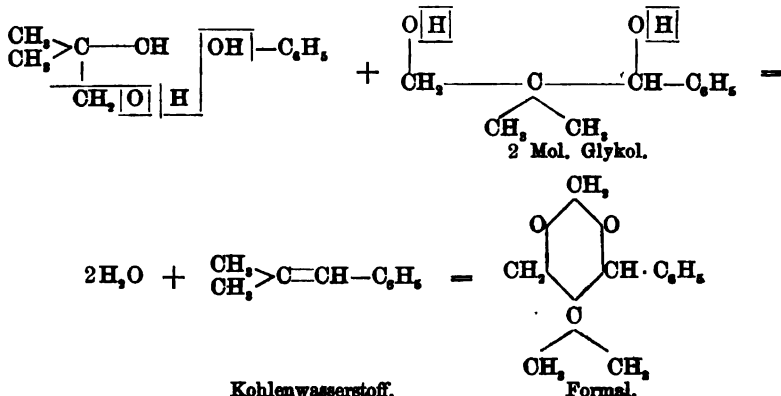
Richard Reik, Über den aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd entstehenden Glykol und sein Verhalten gegen Schwefelsäure. Entgegen FOSSEK's Annahme, beweist Vf. für den bei der Kondensation von Isobutyraldehyd mit Benzaldehyd entstehenden Glykol die Konstitution $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CHOHC}_6\text{H}_5$, wonach er als ein pri-

mär-sekundärer β -Glykol, als 2,2-Dimethyl-3-phenylpropan-1,3-diol zu bezeichnen ist. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab nämlich neben Essigs. und Benzozs. ausschließlich Isopropylphenylketon, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, dessen Oxim einer speziellen Unters. vorbehalten bleibt. Die Einw. von verd. H_2SO_4 auf den Glykol $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ führte zu dem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, wasserhelle Fl., Kp. 182–183°, unl. in W., ll. in A., Ä., CS_2 , den Vf. mit dem synthetisch dargestellten



β -Butenylbenzol identifiziert u. als 2-Methyl-3-phenylpropan-2 anspricht. Daneben entsteht ein höher ad. Prod., das sich als ein Methylenäther des Glykols von der nebenstehenden Formel, F. 39°, Kp. 135°, erwies, da bei der Kondensation des Glykols mit Formaldehyd nach der Methode von TOLLENS ebenderselbe Körper — das Formal — entstand. Vf. beschreibt noch die Darst. des Dikaliumglykolats, das sich rein

nicht erhalten ließ; das Dinatriumglykolat war überhaupt nicht zu gewinnen. Zum Schlufs giebt Vf. folgendes Bild von der Einw. der Schwefels. auf seinen Glykol:



In einer Fußnote giebt LIEBEN eine Erklärung für diese Rk. (Monatshefte f. Chemie 18. 598–612. 30/11. [7/10.] 1897. Chem. Lab. Univ. Wien.) BOTH.

W. R. Orndorff, G. L. Terrasse und D. A. Morton, Anethol und seine Isomeren. Vff. stellen zunächst mit ausführlicher Litteraturangabe die bisher bekannten neun Isomeren des Anethols, $\text{C}_9\text{H}_8 < \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{CH} = \text{CHCH}_2 \end{array} (\text{p})$ zusammen und kommen auf Grund ihrer genauen Unterss. zu folgenden Ergebnissen: 1. *Methylchavicol* und *Estragol* haben das gleiche Molekulargewicht und sind metamer mit Anethol. Nach den bisherigen Unterss. scheinen sie miteinander identisch zu sein. — 2. Das flüssige *Metanethol* hat das gleiche Molekulargewicht, wie das Anethol, dem es sich in seinem chemischen Verhalten und seinen physikalischen Eigenschaften eng anschließt. Die Dibromadditionsprodd. sind verschieden, deren Isomerie Vff. stereochemisch erklären; das flüssige Metanethol ist wahrscheinlich die Transverbindung von der Konstitution $\text{HC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 (\text{p})$. — 3. *Anisoin*, die harzartige, polymere Modifikation des Anethols.

thols, verhält sich gegen Lösungsmittel, Essigäther, Aceton u. Bzl., wie ein Kolloid. —

4. Das feste Metanethol u. das flüssige *Isoanethol*, von doppeltem Molekulargewicht, als das Anethol, scheinen Derivate des Tetramethylens, $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{matrix}$, zu sein. —

5. Anethol, unter Druck auf 250—275° erhitzt, verwandelt sich in Isoanethol, den Methyläther des p-Kresols, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, und in den Methyläther des p-Propyl-

phenols, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$. — Vf. eifern gegen die unzweckmäßige Bezeichnung dieser Körper als Anethol, Metanethol etc. u. benennen sie nach der neuen Genfer Nomenklatur. — Die Verss. werden fortgesetzt. (Amer. Chem. J. 19. 845—70. Dezember [Juni] 1897. Chem. Lab. der Cornell Univ.) ROTH.

A. Béal, *Über eine Reihe neuer cyclischer Ketone*. Aus dem durch Destillation von Holzteer gewonnenen schweren Öl isoliert Vf. zwei Ketone durch fraktioniertes Behandeln der neutralen Anteile mit Salzs. verschiedener Konzentration, Umwandeln der Ketone in die Oxime u. Benzoylierung der letzteren.

1. Benzoyloxim, wl. in h. A. u. Ä., etwas l. in k. Bzl. F. 167°. Durch Behandeln mit Soda in alkoh. Lsg. erhält man das Oxim. F. 121,5°. Durch Destillation mit 20%ig. Salzs. wird ein Keton zurückerhalten, welches nach Cumarin u. bitteren Mandeln riecht. F. 12°. Kp_{760} . 192°. D° 0,9866 l. in Wasser und den meisten Lösungsmitteln.

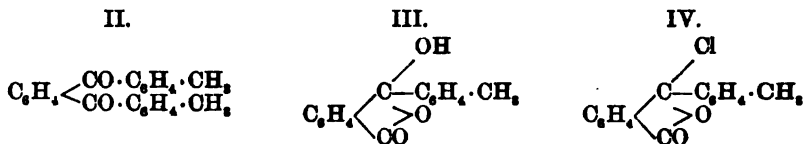
2. Benzoyloxim. Weit leichter l. in den verschiedenen Lösungsmitteln als das erstgenannte. F. 128—129°. Das Oxim schmilzt bei 102,5°. Liefert ein Keton, das nicht krystallisiert. Kp . 192°. D° 0,9539 l. in W. u. den meisten Lösungsmitteln.

In dem Holzteeröl finden sich zahlreiche derartige Ketone, welche in die Reihe der Tetrahydrobenzolderivate gehören. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1036—38. [13/12*. 1897.]) POSNER.

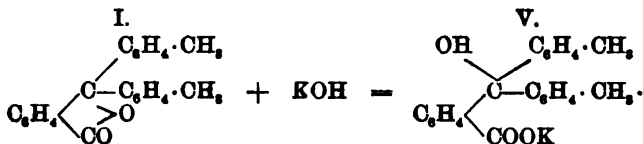
Th. Salzer, *Eine Krystallwassertheorie*. Vf. bespricht kurz seine im Lauf des verflossenen Jahres veröffentlichten Arbeiten (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1496; C. 97. II. 275 u. frühere). Er konnte ferner den für *m*-phthalsaures Ca aufgestellten Krystallwassergehalt von 2½ H_2O auf 3 H_2O richtigstellen. — Obgleich im allgemeinen die neutralen Calciumsalze aller einbasischen Benzoesäurederivate mindestens 3 H_2O , die der in Orthostellung substituierten SS. aber 2 H_2O binden, so krystallisiert doch das anissaure Ca nur mit 1 H_2O , was mit Vf's. Theorie nicht in Einklang zu bringen ist. Danach sind die auf das Maß der Krystallwasserbindung hervorgehobenen Einflüsse doch nicht unter allen Umständen maßgebend. (Pharm. Ztg. 42. 856—57. 15/12. 1897.) V. SODEN.

A. Guyot, *Synthesen mittels des Phthalyltetrachlorids vom Schmelzpunkt 88°*. II. Erster Teil. *Untersuchungen über einige Homologe des Diphenylanthrons*. Zur Fortsetzung seiner früheren Arbeit (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 873; C. 97. II. 973) berichtet Vf. über höhere Homologe der Diphenylanthrongruppe. Diese Arbeit zerfällt in zwei Teile. Vorliegende Arbeit enthält den Bericht über die Darst. der Ausgangsmaterialien, während der zweite Teil (vgl. folgendes Ref.) über die aus diesen Ausgangsmaterialien gewonnenen höheren Homologen des Diphenylanthrons handelt. — *Ditolylphthalid* (I.). Durch Veränderung der BERGHEIM'schen Methode nach der Richtung, daß ein Gemenge von 1 Tl. Phthalylchlorid und 4—5 Tln. Toluol mit AlCl_3 auf 70° erhitzt wurde, gelang es, eine Ausbeute von 70% zu erzielen. Das Toluol muß aber nach dem Verf. von HALLER und MICHEL gereinigt sein. Bei dieser Darst. wird die B. von ca. 1% *Ditolyl-3-methylanthon*, F. 217°, beobachtet, welches mit dem aus Phthalyltetrachlorid u. Toluol dargestellten Prod. identisch ist. — Das zur Unters. benutzte Ditolylphthalid wurde aber durch Kondensation von Toluol mit

p-Toluylo-*o*-benzoesäurechlorid mittels AlCl_3 in einer Ausbeute von 90%, gewonnen. HERM (Inaug.-Diss. Greifswald 1893) nimmt an, daß das bei dieser Rk. entstehende Öl ein Diketon der Formel II. ist. Dieses Öl wurde auch vom Vf. erhalten, dasselbe erstarrte aber beim Impfen mit Ditolylphtalid vollständig. Der *p*-Toluylo-*o*-benzoesäure erteilt der Vf. daher die Formel III., dem Chlorid derselben die Formel IV. — Das reine Ditolylphtalid hat F. 118°, krystallisiert in farblosen Krystallen.

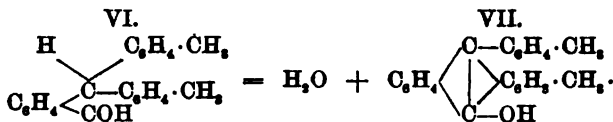


Ditolylphenylcarbinol-*o*-carbonsäure (V.) entsteht beim Lösen von Ditolylphtalid in w. KOH-Lsg.:



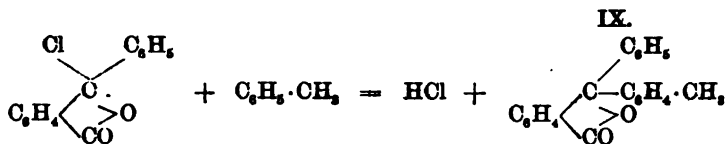
Die freie S. ist sehr unbeständig, da sie leicht in das Laktone zurückgeht. Analoge Eigenschaften zeigen die Alkalisalze aller Carbinol-*o*-carbons. — Ditolylphenylmethan-*o*-carbonsäure (VI.) entsteht bei der Reduktion der alkal. Lsg. der Ditolylphenylcarbinol-*o*-carbonsäure mit Zinkstaub. Das Erhitzen erfolgt in einer grossen Schale so lange, bis eine Probe mit SS. einen in Na_2CO_3 vollkommen l. Nd. giebt. Dieselbe S. kann durch Addition von 1 Mol. Toluol an 1 Mol. Monotolylphtalid gewonnen werden. — Die Ditolylphenylmethan-*o*-carbonsäure krystallisiert in weissen Krystallen, F. 172°, ll. in w. organischen Lösungsmitteln. — Alkalisalze sind ll. in W., A. und Ä. Die anderen Salze sind amorphe Ndd., welche ll. in Ä. sind, aus welchem sie sich dann in schön ausgebildeten Krystallen nach einiger Zeit ausscheiden. Sie sind alsdann unl. in Ä. — Ba-Salz, $(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_5)_2\text{Ba} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, weisser, amorpher Nd., aus Ä. lange, weisse Nadeln, giebt bei der trockenen Dest. unter vermindertem Druck ein gelbes, unzers. destillierbares Öl, welches in der Kälte zu feinen Nadeln, F. 52°, erstarrt. Das Prod. ist mit dem Ditolylphenylmethan von THORNER und ZINCKE identisch.

Tolylmethylantranol (VII.) u. Tolylmethyloxantranol. Fein gepulverte Ditolylphenylmethan-*o*-carbons. wird in 4 Tln. H_2SO_4 in der Kälte gel.; unter Verlust von H_2O entsteht Tolylmethylantranol:

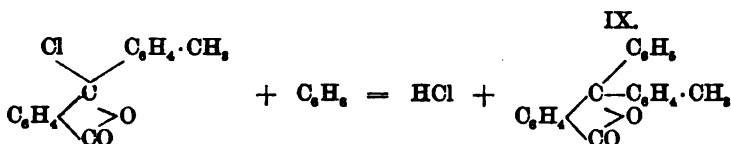


Das Tolylmethylantranol wird aus Ä. in gelben Blättchen erhalten wird sehr leicht an der Luft oxydiert. Zur Darst. des Tolylmethyloxantranols (VIII.) daraus wird das Rohprod. in Eg. gel., mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in berechneten Mengen versetzt. Bald erscheinen die weissen Nadeln des Oxantranols, F. 206° (aus sd. Toluol), zll. in organischen Lösungsmitteln. — Der Vers., das Tolylmethyloxantranol nach der von HALLER und GUYOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 121. 102; C. 95. II. 363) angegebenen Methoden direkt aus dem Phtalid darzustellen, ergab unbefriedigende Resultate.

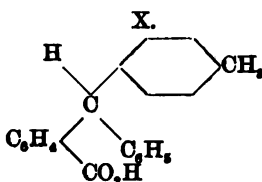
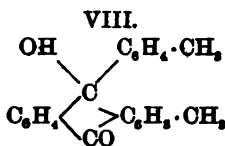
Phenyltolylphthalid (IX.) wurde durch Kondensation von Toluol mit Benzoylbenzoesäurechlorid:



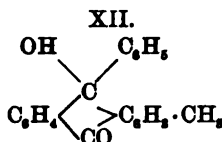
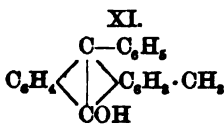
und durch Kondensation von Bzl. mit p-Toluylo-benzoesäurechlorid:



dargestellt. Durch die beiden Rkk. werden auch die für die Benzoylbenzoesäure und p-Toluylo-benzoesäure vorgeschlagenen Formeln bestätigt. Die Identität der nach den beiden Verff. entstehenden Prodd. wurde durch Vergleichen der Phthalide selbst und der durch Verseifen und Reduktion entstehenden SS. festgestellt. — *p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure* (X.) entsteht beim Verseifen und Reduzieren des Phenyltolyl-



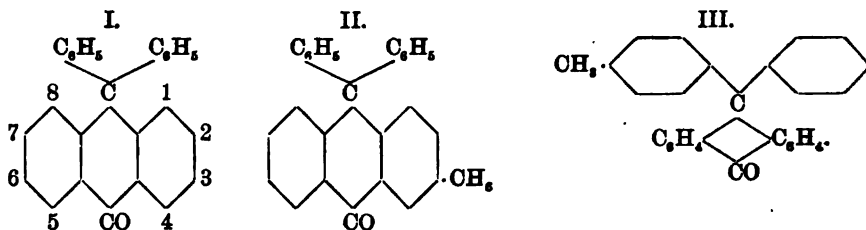
phthalide in alkal. Leg. mit Zinkstaub, giebt beim Destillieren mit Baryt im Vakuum *p-Tolyldiphenylmethan*, F. 72°. Dieselbe S. entsteht auch durch Addition von Toluol an Monophenylphthalid in Ggw. von AlCl_3 . Die nach beiden Verfahren gewonnene S. zeigt F. 172°, während von GRESLY (LIEBIG's Ann. 234. 242; C. 86. 922) eine *p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure*, F. 154°, beschrieben ist. Bei Wiederholung des Vera. von GRESLY wurde diese Säure mit F. 154° erhalten, durch Umkrystallisation wurde der F. auf 159—160° erhöht. Da diese S., mit Baryt destilliert, Triphenylmethan, F. 94°, giebt, so ist die GRESLY'sche S. mit Triphenylmethan-o-carbonsäure identisch. — Ba-Salz der *p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ba} + 3\frac{1}{2}$, bis 4 Mol. H_2O , fällt erst amorph aus, krystallisiert aus Ä.



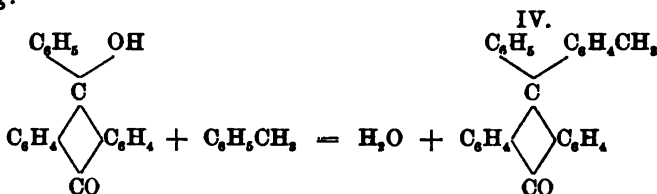
Phenylmethylantranol (XI.) und *Phenylmethyloxantranol* (XII.). Ersteres wird wie das oben beschriebene Homologe durch innere Kondensation von Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure mittels konz. H_2SO_4 erhalten, gelbe, leicht veränderliche Krystalle. Bei der Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in essigsaurer Leg. entsteht *Phenylmethyloxantranol* (XII.), weiße Nadeln, F. 216°, ll. in sd. A., Ä., Bzl., Toluol, Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit violettroter Farbe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 966—82. 5/12. 1897.) HERSE.

A. Guyot, *Synthesen mittels des Phthalyltetrachlorids vom Schmelzpunkt 88°. II.* — Zweiter Teil. *Höhere Homologe des Diphenylanthrone*. Für die im Folgenden zu

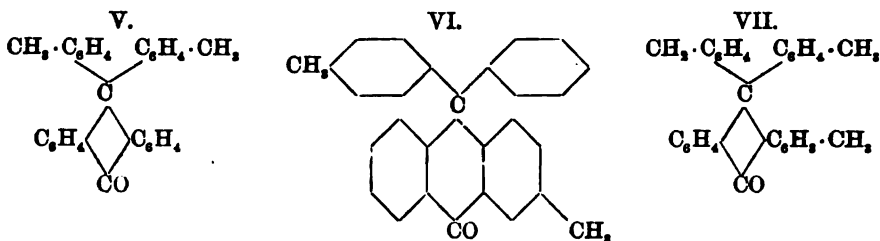
beschreibenden Verbb. schlägt Vf. eine Nomenklatur nach der Formel I. vor, z. B. 3-Methyldiphenylanthron (Formel II.). Tritt die Substitution nicht im Anthracenring, sondern in einem der Phenylgruppen ein, so werden die so entstehenden Verbb. als Anthron bezeichnet, in welchem die H-Atome der CH-Gruppen durch Toly, Xyl, etc. ersetzt sind. Die Verb. von der Formel III. würde also als p-Tolyldiphenylanthron bezeichnet werden. Beide Bezeichnungen können gleichzeitig angewandt werden.



Phenyltolylanthron (IV.) wird durch Einw. von 4 Tln. H_2SO_4 (konz.) auf ein Gemenge von 1 Tl. Phenylloxanthranol mit 5 Tln. reinem, trockenem Toluol unter Abkühlen und Ausgießen des Gemisches, sobald die violettrote Farbe der Lsg. hellbraun geworden ist, in viel H_2O erhalten. Die B. der Verb. erfolgt nach der Gleichung:

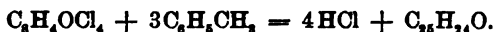


Eine zweite Methode zur Darst. besteht darin, daß 1 Teil Phenylloxanthranolchlorid mit 4–5 Tln. Toluol und mit 0,6 Tln. AlCl_3 , welches in kleinen Mengen zugesetzt wird, auf 60° erhitzt wird. Das nach beiden Methoden dargestellte *Phenyltolylanthron* (IV.), wird in weißen Krystallen, F. 209° (korr.), ll. in w. Bzl., Toluol, Eg., Chlf., Nitrobl., wl. in Ä., A., Pae., erhalten. — *Ditolylanthron* (V.), durch Einw. von AlCl_3 auf eine 20%ige Lsg. von Anthrachinon in Toluol in der Wärme dargestellt, klinorhombische Prismen, b : h = 1 : 1,064 (MINGUIN), F. 235° , fast unl. in A. u. Ä., ll. in w. Bzl., Nitrobl., Toluol, Chlf. — *Phenyl-p-tolyl-3-methylanthon* (VI.). Diese mit Dibenzylanthron (HALLGARTEN) und mit Ditolylanthron isomere



Verb. wird durch Kondensation von Toluol mit Phenylmethyloxanthranol mittels konz. H_2SO_4 dargestellt, farblose Krystalle, F. 176° , ohne Zers. sublimierbar. — *Ditolyl-3-methylanthon* (VII.), entsteht als Nebenprod. bei der Darst. von Ditolylphtalid (siehe oben), durch Kondensation von Toluol mit Toly-3-methyloxanthranol

mittels konz. H_2SO_4 u. endlich durch direkte Kondensation von Phthalyltetrachlorid mit Toluol bei Einw. von AlCl_3 :



Das Ditolyl-3-methylantrhon krystallisiert in kleinen, glänzenden Krystallen, F. 217° , fast unl. in A., Ä., Lg., ll. in Chlf., Bzl., Nitrobl., Toluol. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 982—90. 5/12. 1897.) HÄSSK.

Rudolf Wegscheider, *Über die Dimorphie der α -Hemipinmethylestersäure*. Vf. beschreibt näher die Eigenschaft und das Verhalten der α -Hemipinmethylesters., F. 138° die er, wie bereits kurz mitgeteilt (Monatshefte f. Chemie 18. 422; C. 97. II. 729) als eine physikalisch isomere Modifikation der α -Hemipinmethylesters., F. 121 — 122° , ausspricht. Die höher schmelzende Form ist bei Zimmertemperatur die stabilere, krystallisiert aus Ä. mit einem Molekül Krystallw., giebt die Eisenreaktion der niedrighschmelzenden Form, in die sie beim Umkrystallisieren aus W. übergeht. Beim Verreiben der niedrighschmelzenden Form mit Spuren der hochschmelzenden (wasserfrei) entstand hauptsächlich die S. F. 138° ; Vf. kann daher seine früher gemachte Bemerkung, daß bei den physikalisch isomeren Hemipinesters. die Beständigkeit der niedriger schmelzenden Modifikation mit der Größe des Alkyls zu wachsen scheine, nicht aufrecht halten. Die Krystallformen der beiden Isomeren (Grosch) sind verschieden. (Monatshefte f. Chemie 18. 589—97. 30/11. [7/10]. 1897. I. Chem. Lab. Univ. Wien.) BÖTH.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XX. Die Chloraniline*. In der weiteren Verfolgung seiner Unters. über den quantitativen Verlauf von Verkettungen werden Verfasser aus Chloranilin u. den entsprechenden Bromfettsäureestern folgende Verbindungen erhalten. *o*-Chloranilino- α -propionsäureäthylester, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Durch Erhitzen von 6,37 g Base mit 4,5 g Bromfettsäureester auf 100° . In das ätherische Filtrat vom ausgeschiedenen Bromhydrat wird zur Fällung unveränderter Base HCl eingeleitet u. nach nochmaliger Filtration destilliert. Öl, Kp. 280 — 285° . *o*-Chloranilino- α -phenyllessigsäureäthylester, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Analog erhalten. Das beim Verdunsten des Ä. zurückbleibende Öl scheidet viereckige farblose Kryställchen der Verb. ab, die aus Lg. durch Verdampfen des Lösungsmittels in schönen Krystallen erhalten wird. F. 53 — 54° , all. in allen Lösungsmitteln. *m*-Chloranilino- α -propionsäureäthylester, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Durch Erhitzen der Komponenten auf 125° . Das benzolische Filtrat vom Bromhydrat wird destilliert. Die entsprechende Fraktion erstarrt bald. Große, farblose, monokline Tafeln aus Lg., ll. in allen Solventien. F. $40,3^\circ$. Kp. 288 — 294° *m*-Chloranilino- α -phenyllessigsäureäthylester, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Farblose Krystallwarzen aus Lg. F. 88 — $88,5^\circ$. *p*-Chloranilino- α -propionsäureäthylester, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Durch Destillation des Filtrates vom ausgeschiedenen Bromhydrat. Dickfl. Öl. Kp. 300 — 306° . *p*-Chloranilino- α -phenyllessigsäureäthylester, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Das Prod. krystallisiert aus dem Filtrat vom Bromhydrat. Farblose Säulen u. viereckige Tafeln aus Lg. F. $87,8^\circ$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2760—64. 13/12. [15/11.] 1897. Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) POSNER.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen XXI. Die Nitroaniline*. Durch Verkettung der Nitroaniline mit den entsprechenden Bromfettsäureestern werden folgende Verbindungen erhalten. *o*-Nitroanilino- α -propionsäureäthylester, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Durch 12-stünd. Erhitzen auf 160 — 170° . Orangegelbe Nadeln aus verd. A., die bei 138° sintern u. bei $142,5^\circ$ schmelzen. *o*-Nitroanilino- α -phenyllessigsäureäthylester, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Orangegelbe, dicke Prismen aus einem Gemisch von Ä. u. Lg. F. 69 — $69,5^\circ$. *m*-Nitroanilino- α -propionsäureäthylester, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Bei 100° . Kleine gelbe Nadelchen aus Ä. F. 203° . *m*-Nitroanilino- α -phenyllessigsäureäthylester, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Hell-

gelbe, rhombische Tafeln aus Gemisch von Ä. u. Lg. F. 83–84°. *p*-Nitroanilino- α -propionsäureäthylester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Bei 100°. Gelbe Krystalle aus verd. A. F. 86–87°, ll. in A., Bzl., Lg., Eg., Aceton u. h. Ä., wl. in k. Ä. u. W. Durch Verseifung mit wss. KOH u. Fälln mit H_2SO_4 erhält man die *p*-Nitroanilino- α -propionsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$. Goldgelbe Tafeln aus h. W., die 1 Mol. W. enthalten. F. 147°, ll. in h. W., A., Bzl., wl. in Lg. Das Krystallwasser entweicht im Vakuum bei 105° u. wird an der Luft rasch wieder aufgenommen. Aus α -Bromisobuttersäureäthylester u. Nitroanilin wurde bei 140° eine Verb. erhalten, welche nach Analogie früherer Beobachtungen, *p*-Nitroanilino- β -isobuttersäureäthylester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$, ist. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 74°, ll. in A., Bzl., Lg., Eg., Aceton u. h. Ä. wl. in k. Ä. *p*-Nitroanilinophenylessigsäureäthylester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Gelbe, dicke, triklin Tafeln mit pseudomonoklinem Habitus aus Gemisch von Ä. u. Lg. F. 120 bis 120,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2764–68. 13/12. [15/11.] 1897. Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) POSNER.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XXII. Nitrotoluidine im Vergleich mit den Nitro- und Chloranilinen*. Es werden folgende Verbb. erhalten, 2-Nitro-*p*-toluidino- α -propionsäureäthylester, $\frac{\text{CH}_3(1)}{\text{NO}_2(2)} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}(4) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Durch 4-stündiges Erhitzen der Komponenten auf 130°. Orangegelbe, große Prismen aus A. F. 64°. 5-Nitro-*o*-toluidino- α -propionsäureäthylester, $\frac{\text{CH}_3(1)}{\text{NO}_2(5)} > \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}(2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Gelbe, kleine Prismen aus ad. A. oder ad. A. u. Lg. F. 103–104°, ll. in Ä. u. Eg., zl. in k. Ä., sl. in h. Ä., Methyl-A., Aceton, Bal. u. h. Lg., wl. in k. Lg. 5-Nitro-*o*-toluidinophenylessigsäureäthylester, $\frac{\text{CH}_3(1)}{\text{NO}_2(5)} > \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}(2) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Hellgelbe, dicke Nadeln aus A., F. 118,3°. 3-Nitro-*p*-toluidino- α -propionsäureäthylester, $\frac{\text{CH}_3(1)}{\text{NO}_2(3)} > \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}(4) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Orangefarbene Prismen aus sehr verd. A., F. 62°. 3-Nitro-*p*-toluidino- α -phenylessigsäureäthylester, $\frac{\text{CH}_3(1)}{\text{NO}_2(3)} > \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}(4)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Aus den Komponenten bei 120°. Gelbrote Krystallwarzen aus Ä. u. Lg., F. 106°. Bezüglich der theoretischen Folgerungen aus dem Verlauf der in vorstehenden Arbeiten beschriebenen Verkettungen muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2769–75. 13/12. [15/11.] 1897. Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) POSNER.

Pharmazeutische Chemie.

Adrian u. Trillat (s. S. 131), *Über das Calciumphosphoglycerinat*. Eine Probe des Salzes, welche aus der sd. Lsg. abgeschieden war, lieferte 23% P_2O_5 u. 22,5% CaO ; das gleiche Salz in W. gel. u. einmal aus seiner Lsg. bei 70° gefällt, lieferte 30% P_2O_5 u. 23,25% CaO . Bei mehrstündigem Kochen einer Lsg. fand keine merkbare Zers. des Salzes statt.

Bisher ist das Calciumphosphoglycerinat nur amorph erhalten worden. Vff. haben es kryst. gewonnen, indem sie das Handelspräparat vom Glycerin und anderen Verunreinigungen durch Niederschlagen aus seiner wss. Lsg. durch die Hitze befreiten. Es erscheint dann in mkr. feinen Nadelchen, die, längere Zeit der Luft ausgesetzt, nach u. nach in die amorphe Modifikation übergehen. — Die Konstitution des Salzes ist nach den Vff. die von PELOUZE angenommene, $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5[\text{OH}])_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Ca}$, ohne W., wogegen PETIT u. POLONOWSKI die Ggw. von 1 Mol. PORTES u. PRUNIER 2 Mol. W. annehmen. Die Löslichkeit dreier Präparate von Calciumphospho-

glycerinat in der beschriebenen Weise gereinigt, beträgt bei 25° im Mittel 4,53%. Beimengungen von Glycerin oder freier Phosphors. erhöhen die Löslichkeit.

Zur Darst. von phosphoglycerinsaurem Calcium empfehlen Vf., gleiche Teile flüssige Phosphors. u. Glycerin zu vermischen u. auf ein Sandbade von ca. 200° in einem emaillierten Gefäße zu setzen. Auf demselben soll die M. nach u. nach die Temperatur von 130—150° annehmen u. darauf 24 Stdn. lang erhalten werden. Zur Überführung in das Salz verwenden Vf. statt des CaCO₃ das 3-bas. Calciumphosphat, das von der freien Phosphors. zu Dicalciumphosphat zers. wird. Darauf wird Kalkmilch zugesetzt, die wieder von neuem benutzbares Tricalciumphosphat und Calciumphosphoglycerinat liefert. Man dampft bis zur Sirupdicke ein u. kocht mit A. eine Stunde lang aus, filtriert u. wiederholt das Auskochen. Das Calciumphosphoglycerinat wird dann im Wasserbade getrocknet. (J. Pharm. Chim. [6] 6. 481—85. 1/12. 1897.)

PROSKAUER.

Karl Dieterich, Über Perubalsam. Vf. hat einen Balsam untersucht, welcher, im Gegensatz zu unseren gewöhnlichen Handelsprodd., dem Prod. entspricht, wie es wirklich im Baum unverändert u. unverfälscht vorhanden ist. No. I. ist der zuerst ausgeflossene, sogen. beste Balsam, II. der später ausgeflossene u. III. der zuletzt (mit etwas Rindenresten etc. verunreinigte) gewonnene Balsam aus Honduras. Sie unterscheiden sich äußerlich von unseren Handelsorten u. gaben bei der Unters.:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Aromat. Stoffe (Cinnamein etc.)	Harzester
I.	77,46	165,61	243,07	71,41%	15,70%
II.	76,92	137,42	214,34	77,56 „	13,18 „
III.	77,34	137,67	215,01	73,63 „	17,32 „

Hinsichtlich der Säure-, Ester- u. Verseifungszahl entsprechen diese Balsame den von DIETERICH aufgestellten Normen. Sie weichen aber hinsichtlich der beiden letzten Werte untereinander ab. Unsere Handelsprodd. entsprechen in der Säure- u. Verseifungszahl dem Balsam I. Mittels aller vom Vf. bestimmten Werte kann man die Reinheit der Perubalsame feststellen. Der ätherunlösliche Rückstand war etwas größer, nämlich 4,38, 4,31 u. 3,57%, als bei den früher vom Vf. bestimmten (1,5 bis 3%). — Die von GEHE & Co. aufgestellten Cinnameinwerte sind nicht zu verwechseln mit der von Vf. vorgenommenen „Bestimmung der aromatischen Teile“ des Balsams. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 7. 437—43. 3/12. [4/11*.] 1897. Helfenberg. B. D. Pharm. Ges. Berlin.)

PROSKAUER.

Karl Dieterich, Beiträge zur Charakteristik seltenerer Harze. *Chiolegummi*, *Guajakharz* in *Thränen*, *Socotra- und Palmendrachenblut*, *Bisabol- und Herabolmyrrha*, *Xanthorrhöaharze*. Eine reine Siambenzoë (Original) war aschefrei (Handelsorten 0,1—0,5%). — Das „rohe“ Chiolegummi, in Amerika mit Zucker, Pfefferminz, Kola u. dgl. vermischt zum Kauen verwendet, ist der eingetrocknete Saft einer Sapotocce, *Achras Sapota* (Zentralamerika). Es enthält ca. 75% Harz, 10% Gummi, 9% Calciumoxalat, 5% Zucker u. 0,3% Mineralstoffe. Das reine Harz wird aus dem rohen durch CS₂ gewonnen. Es ist von guttaperchaartiger Konsistenz, in k. Ä. l., teilweise auch in h. A. — Ein *Guajacum* in *lacrymis* (Originaldroge) ergab eine Säurezahl von 72,8—75,6, die gewöhnliche Handelsorte *Resina Guajaci* 89,6—92,50. — *Socotradrachenblut*, von der RIBECK'schen Expedition herstammend, enthält ein rotes Harz, das aber keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemisch mehrerer Harze vorstellt. Es unterscheidet sich vom *Palmendrachenblut* durch das Fehlen des vom Vf. in letzterem gefundenen *Dracoalbens*, u. ist frei von ungebundener S. (Verseifungszahl beider zwischen 80—100). — Zur Unterscheidung der *Bisabolmyrrha* von der „*Herabol*“ M. wendet Vf. die *Myrrha* in *natura* an u. bestimmt: 1. Säurezahl, indem 1 g zerriebene Substanz mit 30 ccm destilliertem W. ¼ Stunde,

dann mit 50 ccm A. noch $\frac{1}{4}$ Stunde im Dampfbade erwärmt wird. Die Fl. wird nach dem Erkalten mit $\frac{1}{10}$ N.-alkoh. KHO (Phenolphthalein) titriert. — 2. Verseifungszahl. 1 g Myrrha mit 30 ccm W. $\frac{1}{2}$ Stde. stehengelassen, 30 ccm $\frac{1}{10}$ N.-alkoh. Kalilauge zugesetzt, $\frac{1}{10}$ Stde. im Dampfbade gekocht (Rückfluskühler) u. zurücktitriert. Bei beiden Bestimmungen wird die gewonnene ccm-Anzahl Lauge mit 28 multipliziert. — Esterzahl entspricht der Differenz von S.- u. Verseifungszahl. Gefunden wurde:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Alkoholantei
Bisabol . .	20,06	125,54	145,6	50%,
Herabol . .	25,46	204,12	229,6	20 „

— Xanthorrhöenharze, von *X. quadrangularis* liefert das *rote Acaroidharz*; diese Harze sind zimmtsäurefrei. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 7. 443—50. 3/12. [4/11*.] 1897. Helfenberg. D. pharm. Ges. Berlin.) PROSKAUER.

A. Brestowski, *Über Milchsomatos* (vgl. kurze Notiz S. 134). Während früher alle Peptone, namentlich Fleischpeptone, als vorzügliche Nährmittel galten, ist man jetzt zur Erkenntnis gekommen, daß reine Peptone nur geringen Nährwert haben, und daß die Nährkraft mancher Handelspeptone auf ihren Gehalt an Albumosen zurückzuführen ist. Dieser Erkenntnis verdankt die *Somatos* oder *Fleischsomatos* (MANSFELD, Z. Österr. Apoth.-V. 48. 574; C. 95. I. 354), ein fast reines Albumosenpräparat mit wenig Peptongehalt, ihre Entstehung. Analog dieser Fleischsomatos ist neuerdings aus Milch ein Albumosenpräparat, die *Milchsomatos* (BAYER & Co.) in den Handel gebracht worden. Dieselbe enthält 5 % Tannin (da reine Milchsomatos eine schwach abführende Wirkung besitzt), und bildet ein gelbliches, fast geschmackloses Pulver, ll. in w. W., unl. in SS., A., Ä., Chlf. etc. Die Milchsomatos enthält das Tannin chemisch gebunden (durch absol. A. nicht extrahierbar); sie wird durch SS. nicht zers. u. färbt sich mit FeCl₃ blau. Sie bildet nach SCHMIDT ein reizloses, leicht adstringierendes Nährpräparat für Personen mit geschwächten, bezw. erkrankten Verdauungsorganen, sowie für Typhuskranken. (Z. Österr. Apoth.-V. 35. 856—58. 10/12. 1897.) v. SODEN.

A. Brestowski, *Über Tannon, ein neues Antidiarrhoicum*. Das Tannon (BAYER & Co.) ist ein Kondensationsprod. von Tannin (87 %) mit Hexamethylentetramin (13 %), (CH₂)₆N₄·(C₁₂H₁₀O₈)₂, und bildet ein braunes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches, unl. in W., verdd. SS., A., Ä. etc., sich in verd. Soda- und Alkalilsg. langsam löst. Es wird weniger leicht vom Darmsaft gel. wie die ähnlich wirkenden Mittel Tannalbin u. Tannoform, wodurch es diesen Präparaten hinsichtlich seiner adstringierenden Wirkung überlegen sein wird. (Pharm. Centr.-H. 38. 839—40. 9/12. 1897.) v. SODEN.

Beiträge zum Jodvasogenstreit. 1. Polemik von O. v. Boltenstern gegen die letzte Veröffentlichung ARNOLD's (Seite 133). Es ist unrichtig, daß die AUFRECHT'schen Analysen von KLEVER's Jodvasogene von keiner Seite bestätigt worden wären. WICHLOG (Pharm. Post 30. 35; C. 97. I. 875) fand 2,78 % Gesamtjod u. Dr. PIEPER fand (in 7 %ig. KLEVER'scher Jodvasogene) 1,16 % Jod.

2. Entgegnung Aufrecht's auf die Angriffe ARNOLD's und ZELLNER's (Pharm. Ztg. 42. 616; C. 97. II. 977). Weder die PEARSON'sche noch die KLEVER'sche Jodvasogene enthält Chlor. Das Verf. von ARNOLD und ZELLNER ist zur Jodbestimmung der Vasogene nach Unters. von Elsbach, welche letzterer auf Vf.'s Veranlassung angestellt hatte, ungeeignet. Während die in des Verfassers Laboratorium seit Monaten aufbewahrten PEARSON'schen Präparate sich nicht verändert hatten und durchaus homogen geblieben waren, hatte die KLEVER'sche Jodvasogene krystallinisches Jodammonium ausgeschieden; gleichzeitig waren zwei Schichten ent-

standen, von denen die eine wässrige eine Lsg. von JNH_4 war (gefunden ca. 50%, J). (Pharm. Ztg. 42. 836—37. 8/12. 1897.) v. SODEN.

G. Warnecke, *Darstellung pharmazeutischer Präparate nach dem deutschen Arzneibuche. Ferr. citric. oxydatum.* Das vorherige Auflösen der Citronensäure ist unnötig. Der Eisenoxydhydratschlamm giebt mit pulverisierter Citronensäure direkt versetzt nach einigen Tagen fast vollständige Lsg. — *Ferrum carbonic. sacchar.* Folgendes Verf. ist einfacher und rascher auszuführen, wie die Vorschrift des D. A.-B.: 5 Tle. FeSO_4 werden unter tropfenweisem Zusatz von etwas H_2SO_4 in 15 Tln. sd. W. gel. u. in eine h. Lsg. von 3,2 Tln. NaHCO_3 in 45 Tln. W. filtriert. Während des Filtrierens wird bei möglichstem Luftabschluss erhitzt, bis CO_2 -Entw. aufgehört hat. Dann läßt man absetzen, hebert die überstehende Lauge ab und wäscht so lange mit luftfreiem h. W. aus, bis Waschw. durch $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ kaum mehr getrübt wird. Der Nd. wird möglichst vom W. befreit, sofort mit 1 Tl. gepulvertem Milchsucker u. 3 Tln. pulv. Zucker gemischt u. auf $6\frac{1}{2}$ Tle. eingedampft. Dann werden noch 3 Tle. Zuckerpulver zugesetzt. Diese krümelige Masse wird getrocknet, durch Zuckerzusatz auf 10 Tle. gebracht u. pulverisiert. (Pharm. Ztg. 42. 845. 11/12. 1897.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel, *Creolin* wird durch Schütteln von 1000 Tln. einer 10%ig. wss. Eiweißlsg. mit einem Gemisch von 100 Tln. Creolin PEARSON u. 1000 Tln. W. und Füllen mit verd. HCl erhalten. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen, abgepresst und anfangs auf dem Wasserbad, dann bei 115—120° getrocknet. — *Peptomedullin*, *Peptothyroidin* und *Peptovarin* nennt MAURANGE (J. Pharm. Chim. 1897. [6] 11) Peptonisierungsprodd. der wirksamen Stoffe aus Schilddrüse, Ovarium, Nebenniere und Knochenmark. *Peptothyroidin* wird durch 6—8stündiges Digerieren (bei höchstens 45° C.) von 100 g fein gehackter Thyreoidea mit 500 g W., dem 2 g Pepsin u. 15 g Weins. zugesetzt sind, dargestellt. Die Peptonisierung ist beendet, wenn das Filtrat mit HNO_3 keinen Nd. mehr giebt. Das Filtrat wird dann mit NaHCO_3 sorgfältig neutralisiert, vom weinsäuren Na abfiltriert und im Vakuum bei höchstens 45° zur Sirupkonsistenz eingedampft. Dieser Sirup wird zur Darst. eines *Peptothyroidinweins* mit $7\frac{1}{2}$ l Wein (10% A. enthaltend) gemischt und nach 2 Tagen filtriert. Die Wirksamkeit dieser Peptone soll identisch mit der Wirkung der frischen Organe sein. (Pharm. Ztg. 42. 846—47. 11/12. 1897.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel, *Plasmin* nennen H. BUCHNER und HAHN (Münch. med. Wehschr. 1897. 48) die nach E. BUCHNER's Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1110; C. 97. II. 46) aus niederen Organismen gewonnenen Zellsäfte, denen man die spezifische Wirkung jener Organismen (Hefezellen, pathogene Bakterien etc.) zuzuschreiben geneigt ist. Folgende Plasmin wurden dargestellt und zu Immunisierungervers. angewendet: *Choleraplasm.* Kulturen von *Cholera* bacillen werden mit Quarzsand oder Kieselguhr zerrieben und durch Zusatz von W. oder 20%iger Glycerinlsg. oder physiologischen NaCl-Lsg. zu einer Teigmasse verarbeitet, welche hydraulisch (bis 4—500 Atmosphären) abgepresst wird. Die anfangs gelbliche Fl. wird bald bräunlichgelb gefärbt; 0,5—0,6 ccm davon immunisierten Meerschweinchen so weit, daß sie nach 8 Tagen die zehnfache tödliche Menge vertrugen. — *Typhoplasmin*, analog dargestellt, ist ein vorzügliches Mittel zur Immunisierung gegen Typhus. — *Tuberkuloplasmin*, zerlegt H_2O_2 -Lsg. Diese Fähigkeit wird durch Erwärmen auf 60° vernichtet und durch Blaus. aufgehoben; sie erscheint wieder, wenn die Blaus. verjagt wird. Klinische Resultate hat das Mittel noch nicht ergeben. — *Terebenglycerin*, Wundantiseptikum, dargestellt durch Schütteln von 7 Tln. Glycerin, 1 Tl. W. und 4 Tln. Tereben. (Pharm. Ztg. 42. 863—64. 18/12. 1897.) v. SODEN.

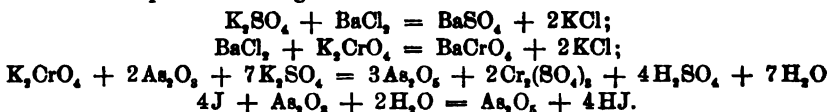
Analytische Chemie.

Buisson, *Technische Gasanalyse*. Der vom Vf. beschriebene App. soll den kostspieligen ORSAT'schen App. ersetzen. Er besteht aus einer Gasbürette mit Niveaueugel u. einer Absorptionspipette, deren einer kapillarer Schenkel mit der Gasbürette in Verb. steht, und deren anderer weiter Schenkel die leichte Entfernung der Absorptionsfl. zulässt. (Rev. Chim. anal. app. 5. 461—65. 2/12. 1897.) **HEFELMANN**.

Felix Marboutin u. Marcel Molinié, *Über die volumetrische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure*. Das Verf. von W. WINDISCH erfordert Legg. von BaCl_2 u. K_2CrO_4 , welche genau äquivalent sind. Vf. beschäftigten sich nun mit den Korrekturen, welche anzubringen sind, wenn die Legg. nicht genau äquivalent sind. Ist T_1 der Titer der As_2O_3 -Legg. auf J bezogen, T_2 der Titer der K_2CrO_4 -Legg. auf As_2O_3 bezogen, J die Zahl ccm $\frac{1}{10}$ N.-J-Legg. auf ein Drittel der Versuchsmenge bezogen, so berechnet sich die SO_2 -Menge nach der Formel: $12 \times \frac{T_1 - J}{T_1 \times T_2}$. Stimmt die BaCl_2 -Legg. nicht präzise auf die K_2CrO_4 -Legg., und bedeutet x die Differenz, ausgedrückt in J und bezogen auf $\frac{1}{10}$ der Versuchsmenge, so berechnet sich SO_2 zu: $12 \times \frac{T_1 - J - x}{T_1 \times T_2}$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 950—52. Montsouris.) **HEFELM.**

Felix Marboutin, *Volumetrisches Verfahren zur Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure*. Man fällt SO_2 in saurer Legg. durch überschüssige BaCl_2 -Legg., schlägt das nicht verb. BaCl_2 durch überschüssige K_2CrO_4 -Legg. nieder u. misst den Überschuss an CrO_3 durch As_2O_3 - u. J-Legg. zurück. — Bei der Analyse von Trinkwasser verfährt man wie folgt: Man säuert 100 ccm W. mit HCl an, erhitzt zum Sd. zur Vertreibung von CO_2 , und fällt tropfenweise mit 30 ccm BaCl_2 -Legg. Man läßt den Nd. bei 40° absetzen, neutralisiert mit einigen Tropfen NH_3 , giebt 30 ccm K_2CrO_4 -Legg. hinzu, erwärmt gelinde u. verd. nach dem Erkalten auf 300 ccm. Zu 100 ccm der klar pipettierten Legg. fügt man 2 ccm 1:4 verd. H_2SO_4 u. 5 ccm $\frac{1}{10}$ N.- As_2O_3 -Legg. u. erhitzt gelinde bis zur Entfärbung, neutralisiert dann mit K_2CO_3 und titriert mit J-Legg. bis zur Blaufärbung von Stärkelagg. — Es sei t der Titer von 1 ccm J-Legg. in mg J, n die Zahl ccm J-Legg. bei Verwendung von dest. W., n' die Zahl ccm J-Legg. bei Verwendung des zu unters. Wasser, so ist x (mg SO_2 in 1 l) — $10(n - n') \div \frac{3 \times 4 \times 127}{4 \times 80}$. Ist die J-Legg. genau $\frac{1}{10}$ N.-J-Legg. (1 ccm = 2,54 mg J), so ist $x = 16(n - n')$.

Bei dem Verf. spielen sich folgende Rkk. ab:



Die BaCl_2 -Legg. enthält im l 4,8 g kryst. Chlorbarium, die K_2CrO_4 -Legg. 3,9 g kryst. Kaliumchromat, die As_2O_3 -Legg. 4,95 g As_2O_3 u. 10 g K_2CO_3 . — Das Verf. liefert bei schneller Ausführung scharfe Resultate u. macht jedes Filtrieren u. Auswaschen überflüssig. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 953—55. Montsouris.) **HEFELMANN**.

E. Fritzmann, *Erkennung von Salpetersäure in der Milch durch Formaldehyd*. Wie andere, benutzt Vf. Formalin zur Konservierung von Analysenproben von Milch, und zwar 1 Tropfen 40% Formollagg. auf $\frac{1}{4}$ l Milch. Ein solcher Zusatz übte keinerlei nachteiligen Einfluß auf die Bestimmung einzelner Milchbestandteile aus, und vermeidet auch die störende Dunkelfärbung und B. von Pfropfen bei der GERRER'-

schen Fettbestimmungsmethode, wie diese bei dem $K_2Cr_2O_7$ -Verf. auftreten. Die Fettschicht ist nach dem Zentrifugieren stets hell und schwach gelb gefärbt. Die S. nimmt dagegen häufig intensive Färbungen an, die zwischen zitronengelb, braun, rot, rotviolett, blauviolett und tiefblau variieren. Es ergab sich, daß die Ursache der B. des blauen Farbstoffes die Ggw. von N_2O_5 , also von Wässerung war. Formolhaltige Milch zeigt beim Versetzen mit wass. Nitratlsg. an der Berührungszone von Milch u. H_2SO_4 (D. 1,82) einen blauen Ring; unmittelbar nach dem Schütteln ist die Farbe der ganzen Fl. rotviolett bis blauviolett, nach dem Schleudern violett bis tiefblauviolett, wenn man geringe Mengen Formol (1 Tropfen 5% ig. Lsg. auf 100 ccm Milch) verwendet. Sehr geringe Mengen N_2O_5 werden durch die Ggw. von größeren Mengen Formol verdeckt, da dann braunstichige, zum Teil schmutzige Färbungen resultieren. Tritt nach dem Mischen von H_2SO_4 und Milch Violett- oder Blaufärbung ein, so ist die Ggw. von Nitraten erwiesen; bleibt die Blaufärbung auch noch bei zwei und mehr Tropfen Formollsg. bestehen, so sind entsprechend größere Mengen Nitrate zugegen. Die Zahl der verbrauchten Tropfen Formol giebt daher einen Anhaltspunkt für die Schätzung der N_2O_5 -Menge. Die Probe ist fast so empfindlich wie die Diphenylaminprobe und erübrigt die Darst. des Milchserums. H_2O wirkt zwar genau so, wie N_2O_5 auf Formol, Milch und H_2SO_4 , allein der natürliche Ozongehalt der Milch täuscht, wie die Erfahrung lehrte, keine N_2O_5 vor. Bei gekochter Milch waren erst 2 mg KNO_3 in 100 ccm Milch sicher nachzuweisen. Mit reiner H_2SO_4 entsteht beim Unterschichten der mit dem gleichen Vol. W. verd. Milch bei Ggw. von Formol keine blaue Ringbildung (HEHNER's Formalrk.), wie auch N. LEONARD fand. (Z. f. öffentl. Ch. 3. 610—14. 8/12. [26/11.] 1897. Frankfurt a. M. Öff. Lab. von Dr. J. REISS und Dr. E. FRITZMANN.)

HEFELMANN.

Stutzer, Bestimmung des Albuminoidstickstoffes im Getreide und in Futtermitteln. Diese Arbeit ist eine Wiedergabe der vom Verfasser bereits 1880 (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 251; C. 80. 251. — Tagebl. Naturf. Ges. 1881. 84; C. 81. 236) veröffentlichten Arbeit. (Rev. intern. falsific. 10. 206.)

PROSKAUER.

Otto Herting, Schnelle Phosphorbestimmung. Gegenüber der von WDWISZEWSKI (Stahl und Eisen 1897. 814; C. 97. II. 1038) angegebenen Methode zur Bestimmung des Phosphors im Roheisen weist Vf. auf das Verf. hin, das er in seiner Arbeit: „Beiträge zur Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl. Kritik einiger Phosphor-Bestimmungsmethoden“ (Chem.-Ztg. 1897. Nr. 16; C. 97. I. 665), genau beschrieben hat. Dieses Verf. beruht auf Titrieren der im SONNENSCHNITZ'schen Nd. enthaltenen Molybdäns. mit einer titrierten Kaliumpermanganatlsg., es läßt an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig und ist in einem Zeitraum von 65 Minuten für Roheisen, bezw. von 45 Minuten für Stahl und Puddelisen auszuführen. Vf. teilt noch folgende Erfahrungsergebnisse mit: I. Zur Lsg. von Eisen und Stahl ist am geeignetsten eine Salpeters. D. 1,135. — II. Durch kräftiges Schütteln der Eisen- und Molybdänlsg. oder durch Benutzung von Schleuderezentrifugen kann an Zeit noch gewonnen werden. III. Der Faktor für die Kaliumpermanganatlsg. ist 0,0164. Zum Schluss zeigt Vf. an zehn ausgewählten Resultaten, daß die volumetrische Bestimmung genauer als die Gewichtsbestimmung ist, da die direkte Wägung des gelben Nd. im Filter entweder zu hohe oder zu niedrige Resultate ergab. (Stahl und Eisen 1897. 1005—7. 1/12. 1897. Chem. Lab. der Königin Marienhütte zu Cainsdorf in Sachsen.)

ROTH.

A. Neumann, Über eine einfache Methode zur Bestimmung von Phosphorsäure bei Stoffwechselversuchen. Die Verbrennung der organischen Substanz geschieht im KJELDAHL-Kölbchen mit konz. Schwefels. und Kaliumnitrat oder besser Ammoniumnitrat, 1 g Ammoniumnitrat auf 1 ccm Schwefels., und zwar in 2—3 Portionen, jedesmal nach vorausgegangener Abkühlung. Zur Zerstörung von 25 ccm Harn sind 10 ccm Schwefels., zu der von 25 ccm Milch und 8 g feuchten Fleisches 15 ccm, zu der von

5 g getrockneter Fäces 20 ccm Schwefels. erforderlich. Zur Bestimmung der Phosphors. in der aufgeschlossenen M. läßt sich meist die Uranmethode verwenden. Entsteht nach Alkalischemachen u. Ansäuern der mit W. verd. Fl. durch Essigs. ein Nd., so ist die Phosphors. gewichtsanalytisch zu bestimmen. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1897. 552—53. 10/12. [23/7*.] 1897. Berlin.)
SIEGFRIED.

Paul Wagnor, *Die Bewertung der Düngephosphate nach ihrem Gehalte an citratlöslicher Phosphorsäure*. Vf. giebt zunächst eine historische Übersicht über die Verwendung des citronensauren Ammons als Trennungsmittel für die verschiedenartigen Phosphate. Vf. verteidigt sodann seine Methode zur Bestimmung der citratl. Phosphors. in Thomasmehlen (Chem.-Ztg. 19. 1419. C. 95. II. 661) gegen die zahlreichen Angriffe. Er betont, daß nach dieser Methode nicht ein bestimmtes, chemisch formulierbares citratl. Phosphat im Thomasmehl quantitativ bestimmt werden soll, sondern daß es sich darum handelt, auf analytischem Wege einen annähernd zutreffenden Ausdruck zu finden für den relativen Düngewert der in den Thomasmehlen enthaltenen P_2O_5 . Seine Methode lehnt sich unmittelbar an den allein maßgebenden Düngungsversuch an. Bezüglich der Ausführung der Methode stellt Vf. fest, daß vielfach falsche Ansichten über den „konventionellen“ Teil der Methode bestehen. Derselbe erstreckt sich lediglich auf die Extraktion der citratl. P_2O_5 aus den Thomasmehlen; die Bestimmung der in den Citratauszug übergegangenen P_2O_5 ist Sache jedes Analytikers. Auf O. BÖTTCHER's Vorwurf (Chem.-Ztg. 21. 168. C. 97. I. 666), der Umständlichkeit seiner Methode erwidert Vf., daß er nur mit den längst bekannten Legg. (Molybdänlag. und Magnesiamixtur) arbeite. O. BÖTTCHER's Vorschlag, die direkte Fällung der P_2O_5 mittels Zusatz von alkal. Citratlag. u. Magnesiamixtur auch bei Bestimmung der citratl. P_2O_5 in Thomasmehlen anzuwenden, ohne irgend eine Modifikation einzuführen, kann Vf. nach seinen Verss. nicht billigen. Es ist nötig, die Fällung in dem nicht länger als bis zu 1 Stunde gestandenen Citratauszuge auszuführen, wenn man nicht kieselensäurehaltige Ndd. erhalten will. Außerdem muß man nicht zuerst die Citratlag. und dann die Magnesiamixtur zusetzen, sondern das Gemenge beider zur Fällung benutzen. BÖTTCHER's Mitteilungen über diesen Gegenstand (Chem.-Ztg. 21. 783; C. 97. II. 983) sind erschienen, nachdem Vf. seine Ansichten schon veröffentlicht hatte. Im übrigen stimmen dieselben nicht mit den BÖTTCHER'schen überein. (Chem.-Ztg. 21. 905—11. 30/10. 1897. Darmstadt. Landw. Versuchs-Stat.)
HAEFCKE.

O. Böttcher, *Zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen*. Vf. weist die ihm von WAGNER (vgl. vorstehendes Referat) gemachten Vorwürfe zurück. Er nimmt für sich entschieden die Priorität in Anspruch für das Verf., die P_2O_5 aus dem Citratauszug der Thomasmehle direkt mit Magnesiamixtur nach der Citratmethode auszufällen. Er hält auch fernerhin die WAGNER'schen Vorschriften für umständlich und rät entschieden zur Anwendung der Citratmethode. Vf. liefert ferner den Nachweis, daß seine Vorschriften über den Zeitpunkt der Fällung mit Magnesiamixtur von WAGNER nicht korrekt wiedergegeben sind, so daß die Ausführungen des letzteren zu einer falschen Ansicht über Vf.'s Vorschriften führen müssen. Es sollen nach Herstellung des WAGNER'schen Citratauszuges 50 ccm des Filtrates möglichst bald, spätestens innerhalb desselben Tages, mit 50 ccm Citratlag. (nach MAERCKER) und 25 ccm Magnesiamixtur (nach MAERCKER) versetzt werden, was auch früher schon vom Vf. publiziert war. (Chem.-Ztg. 21. 993—95.)
HAEFCKE.

Clarence A. Seyler, *Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Wässern*. Die Gesamtkohlens., die sich in natürlichen Wässern findet, teilt Vf. in a) fest gebundene (neutrale Carbonate) und in b) flüchtige Kohlens. (Bicarbonat, sowie die freie, ungebundene Kohlens.) Über ihre Bestimmung hat Vf. schon 1894 (Chem. News 70. 104;

C. 94. II. 958) eingehend Mitteilungen gemacht, die er dahin ergänzt, daß die dort angegebene Methode von der genauen Neutralität der Bicarbonate und der Alkalität der Carbonate gegenüber Phenolphthalein bedingt ist. Vf. zeigt durch einen Vergleich der von ihm und KIPPENBERGER ermittelten Zahlen mit den nach PETTENKOFER's Methode und gewichtsanalytisch gefundenen Werten, daß sein Verf. nicht nur für die Praxis, sondern auch wissenschaftlich genau ist. — Entgegen KÜSTER, der behauptet (Z. anorg. Ch. 13. 127; C. 96. II. 1130), daß das Natriumbicarbonat sich nicht ganz neutral gegen Phenolphthalein verhält, findet Vf. in seinen Vers., daß, bei genügender Vorsicht vor Kohlensäureverlust, die rote Farbe des Phenolphthaleins genau bei der Hälfte der mit Methylorange nötigen Menge verschwindet — die Unterschiede liegen innerhalb der möglichen Fehlergrenzen. — Vf. weist des ferneren darauf hin, daß für die verschiedenen Wässer von verschiedener Herkunft ihr Gehalt an Kohlens. u. die Form, in der sie auftritt, höchst charakteristisch ist, wobei oft die Bestimmung des freien Sauerstoffs von Wert ist, und berichtet zum Schluß über Unterss. an Seewasser (immer frei von ungebundener Kohlens.) und dem ein- und abfließenden W. eines Reservoirs. (Analyst 22. 312—16. Dezember [3/11.] 1897.) ROTH.

A. Leclère, *Über die Analyse der Silikate*. Zum Überführen des Si in unl. SiO_2 empfiehlt Vf. Einw. von HNO_3 , nachdem man erst die Silikate mit Bleioxyd geschmolzen hat. Man kann letztere Operation im Platintiegel ausführen, wenn man reines Bleioxyd anwendet (Darst. siehe unten), u. wenn man das Schmelzen in einer Muffel vornimmt, so daß eine direkte Berührung des Platintiegels mit der Leuchtgasflamme ausgeschlossen ist. Zur Ausführung der Operation wird das Silikat mit 3 Tln. Bleioxyd in einem mit Deckel versehenen Pt-Tiegel ca. $\frac{1}{4}$ Stde. bei Orangerothglut geschmolzen u. der Tiegel plötzlich abgekühlt, wobei die entstandene Schmelze sich leicht ablöst. Die gepulverte Schmelze wird mit 10 Tln. eines Gemisches von gleichen Tln. gewöhnlicher und rauchender HNO_3 , ca. 1 Stde. bei 40° behandelt, wobei ein Rückstand von Bleinitrat und unl. SiO_2 zurückbleibt. Die Lsg. wird mit sd. W. behandelt, wobei das Bleinitrat gel. wird, und dann die SiO_2 abfiltriert, welche nach dem Trocknen bei 100° noch ca. 10% H_2O enthält. Die konz. Lsg. wird mit A. und HCl versetzt, der Bleiniederschlag abfiltriert u. die Lsg. nach den Methoden von SAINTE-CLAIRE DEVILLE und SCHLOESING analysiert.

Darstellung von reinem Bleioxyd. Eine 15%ige Lsg. von Bleinitrat wird mit einer gesättigten Oxalsäurelsg., welche ca. 3% HNO_3 enthält, versetzt, der Nd., das Bleioxalonitrat, getrocknet und unterhalb dunkler Rotglut calciniert. Ein Viertel der M. wird mit HNO_3 getränkt, mit dem übrigen gemischt und das gesamte Prod. nochmals calciniert. Man erhält dann ein sehr feines, reines, für das Schmelzen der Silikate sehr geeignetes Pulver von Bleioxyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 893—94. [29/11.* 1897.]) HESSE.

W. Hempel, *Eine neue Methode zur Aufschließung für die qualitative chemische Analyse*. — Vf. benutzt die reduzierende Wirkung des Na u. Mg zum raschen Nachweis von Metallen. Um z. B. Sn im Zinnstein nachzuweisen, nimmt man ein ca. hirsekorngroßes Stück blankes Na u. streicht dasselbe auf einem Stückchen Fließpapier (ca. 5 cm breit und 8 cm lang) mit einem Messer zu einem Natriumblech breit. Nun bringt man ca. 0,01 g des feingebeutelten Zinnsteins auf das Natriumblech, rollt es zusammen, hüllt diese Rolle in das Fließpapier ein, umwickelt die Rolle mit einem Stück Draht und schneidet die überflüssigen Papierenden ab. Die Rolle selbst wird dann senkrecht in eine lange nicht leuchtende Bunsenflamme eingeführt in der Weise, daß man sie vom oberen zum unteren Reduktionsraum bis zur Flammenbasis fortschreitend durchführt u. nach Abdrehen des Gashahnes in das Brennröhr selbst einsenkt, wo sie, vor Oxydation geschützt, einen Augenblick erkaltet. Die Verbrennung erfolgt unter starker Natriumdampfentw. u. zuweilen (bei

Verwendung von Mg-Pulver stets) unter heftigem Funkensprühen. Das Verbrennungsprod. wird in einer Reibschale mit etwas W. befeuchtet u. mit einem Pistill zerdrückt, wobei die bekannten silberglänzenden Körner von Zinnmetall sichtbar werden: $\text{SnO}_2 + 4\text{Na} = \text{Sn} + 2\text{Na}_2\text{O}$. — Auf diese Weise kann man auch Cu, Pb, Bi rasch reduzieren. — Zum Nachweis von Sr im *Cölestin* benutzt man besser Magnesiumpulver (ca. 0,1 g), welches mit der zu unters. Substanz gemischt u. in das Papier eingerollt wird. Das Verbrennungsprod. giebt mit HCl H_2S u. SrCl_2 , welches in der Bunsenflamme die bekannte Färbung erzeugt. — Analog läßt sich Ba im *Bariumsulfat* nachweisen. — Silikate, z. B. *Feldspat*, geben, auf obige Weise mit Na behandelt, metallisches Si, *Borate*, z. B. entwässelter Borax, geben metallisches Bor, welches, mit W. gewaschen u. auf einem Platinblech geglüht, in geschm. Bora. übergeht. Titan u. Wolfram ließen sich ebenfalls so reduzieren. — Blankes, vom Petroleum gut befreites Na läßt sich für diese Zwecke im trockenen Reagenzcyliner mit Chlorcalciumrohrverschluss gut aufbewahren. (Pharm. Centr.-H. 38. 847–50. 16/12. 1897. Dresden.) V. SODEN.

M. Klar, Prüfung der Salzsäure u. des Eisenchlorids mittels Liquor Amyli volumetr. — Bei den vom D. A.-B. vorgeschriebenen Prüfungen ist es notwendig, genau die angegebenen Bedingungen einzuhalten. So wird man bei Unters. des *Liqu. ferri sesquichlor.* auf freies Cl stets eine Bläuung des mit Jodzinkstärkelag. getränkten Filtrierpapiers bekommen, wenn man dasselbe über ein größeres Quantum *Liquor*, z. B. 1 Ballon, hält, da Spuren von Cl in jedem *Liquor ferri* enthalten sind. Das D. A.-B. verwendet dagegen nur 10 g zur Prüfung. — Bei Unters. der officinellen *HCl* muß dieselbe vorher mit der 5-fachen Menge W. verd. werden. Ferner darf bei Prüfung auf Cl mittels Jodzinkstärkelag. die Dauer des Vers. nicht unnötig ausgedehnt werden (2 Minuten), da letztere Lag. durch Licht u. Luft so wie so leicht gebläut wird. — *Liquor Amyli volumetr.* ist nicht nach HAGER mit käuflichem Zinkjodid, sondern nach Vorschrift der Ph. Germ. III zu machen u. in kleinen, völlig gefüllten, braunen Flaschen aufzubewahren. 10 ccm dieser Lag. dürfen nach dem Ansäuern mit reiner verd. H_2SO_4 innerhalb 2 Minuten bei Lichtabschluß keine Blaufärbung zeigen. (Pharm. Ztg. 42. 844. 11/12. 1897.) V. SODEN.

C. C. Keller, Zur Ausführung der Digitoninreaktion. KILIANI bestreitet die Ggw. von Digitonin in den Digitalisblättern, weshalb Vf. seine Verss. wiederholt u. festgestellt hat, daß der von diesem als Digitalin angesprochene Körper im Wesentlichen mit dem MERCK'schen Digitonin übereinstimmt. Beide Objekte gaben zu je 0,01 g in 5 ccm HCl (D. 1,19) gel. u. im Wasserbade erhitzt zuerst eine gelbe Färbung, wurden dann dunkler, schön rot, dann tief granatrot, schließendlich tiefblau. Nach dem Erkalten mit W. (20 ccm) verd. erhält man eine blaue Fl. mit roter Fluoreszenz, die bald erblaszt. Die übrigen Digitalisalkaloide zeigen ein differentes Verhalten; am ähnlichsten dem Digitonin verhält sich das Digitalin (ver.) (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 7. 470–71. 3/12. [16/10.] 1897. Zürich.) PROSKAUER.

Reaktion des Salols. In einer Porzellanschale wird eine geringe Menge Salol mit einigen Tropfen konz. Schwefels., die Nitrit enthält, versetzt; es tritt eine gelbe bis braune, schließendlich eine grüne Färbung ein. Bei Wasserzusatz wird die Fl. rötlich, mit NH_3 grünlich. Resorcin, in gleicher Weise behandelt, nimmt eine tiefblaue Färbung an, bei Wasserzusatz wird sie rot u. mit NH_3 blau. (Rev. intern. falsific. 10. 202.) PROSKAUER.

R. Tambach, Über die Wertbestimmung des Tannalbins. Vf. schlägt folgende Prüfung (vgl. GOTTLIEB Dtsch. med. Wchschr. 22. 163; C. 96. I. 1206) vor: Die Ausschüttelung des Tannalbins mit k. W. giebt nach dem Filtrieren mit 1 Tropfen FeCl_3 blaue Färbung, die Auskochung mit W. (1:5) giebt nach dem Filtrieren und

Abkühlen mit Eiweißlg. einen Nd. Beim Schütteln mit Natronlauge gelatinisiert die Mischung, beim nachfolgenden Erhitzen bis zum Sieden u. Übersättigen mit HCl entw. sich H₂S. — 2 g Tannalbin werden mit 100 ccm W. von 40°, 20 Tropfen HCl u. 0,25 g Pepsin gut durchgerührt u. dann 3 Stdn., ohne umzurühren, stehen gelassen. Der ungel. abfiltrierte, dreimal mit je 10 ccm k. W. gewaschene Rückstand soll nicht weniger wie 1 g betragen. (Pharm. Centr.-H. 38. 827—29. 9/12. 1897. Ludwigshafen. Lab. v. KNOLL & Co.)

v. SODEN.

L. F. Kebler, Prüfung des Walrats. Um das Walrat am sichersten auf seine Reinheit zu prüfen, bestimmt man nach dem Verf. das D., den F., die Säure- und die Verseifungszahl. Das D. wird meist durch Schweben in einer Fl. von bekanntem D. (wss. A.) bestimmt; doch wird dasselbe wegen der krystallinischen Beschaffenheit der Substanz auf diese Weise etwas zu hoch (0,905—0,945 bei 15°) erhalten. Um die Krystallisation zu verhüten, tropft man das im Wasserbade geschmolzene Walrat auf eine befeuchtete Platte von 20°; die Erstarrung erfolgt dann so rasch, daß die Tropfen unkrystallinisch erstarren. Besser ist es aber, das D. bei der Temperatur des sd. W. zu bestimmen. Man bringt das Walrat zu diesem Zweck in ein erhitztes Pyknometer, schließt dieses, taucht es in sd. W., so daß nur der Hals herausragt, läßt es darin 1 Stunde verweilen, hebt es dann aus dem W., trocknet es ab, läßt erkalten und wägt.

Der Vf. hat die oben genannten Konstanten von 12 Sorten Walrat mit folgenden Resultaten bestimmt:

	Minimum	Maximum
Schmelzpunkt.	43°	45°
Erstarrungspunkt	42°	44,5°
Säurezahl	0,09	0,47
Verseifungszahl	124,8	136,31
D. bei 98—99°	0,8082	0,8160
D. bei 15° (in A.)	0,8960	0,9103
D. bei 15° (durch Schweben)	0,9381	0,9510

(Rev. intern. falsific. 10. 208—9.)

ARENDT.

F. Dietze, Zur Prüfung des Rosenöles. Die Bestimmung der Säure-, Ester- u. Verseifungszahl (1/2-stünd. Kochen mit 1/2 N.-Alkali, Indikator Phenolphthaleïn) giebt wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung eines reinen unverfälschten Rosenöles, was aus nachstehender Tabelle ohne weiteres ersichtlich ist:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl von Säure- zur Esterzahl
Deutsches Rosenöl. . . .	2,1	6,5	8,6	1 : 3,1
Bulgarisches Rosenöl. . .	1,2	8,0	9,2	1 : 6,6
Türkisches Rosenöl . . .	1,4	7,5	8,9	1 : 5,4
Französisches Geraniumöl .	5—6,8	47,9—54,1	54,7—59,1	—
Afrikanisches Geraniumöl .	7,5	45,6	53,1	—
Spanisches Geraniumöl . .	3,4—9,8	71,9	75,3—81,7	—
Indisches (türkisches) } Geraniumöl	1,5—1,8	26—31	27,8—32,5	{ 1 : 20,7 1 : 14,4

Auf Grund seiner Unterss. stellt der Vf. folgende Anforderungen an reines Rosenöl: D¹⁵. nicht über 0,87, E. nicht unter 15—20°, optische Drehung bei 20° nicht über —1° 30' (100 mm-Rohr), Verseifungszahl nicht höher als 9,5—10, Verhältnis-

analyt. Ch. 2. 322; C. 83. 7) veröffentlichten Methode der Vff. (Rev. intern. falsific. 10. 199—200.)
PROSKAUER.

F. Bordas u. S. Raczkowski, *Über die Bestimmung des Glycerins in Weinen mittels Wasserdampfes*. 25—50 ccm Wein werden nach der Neutralisation in einem ca. 300 ccm fassenden Rundkolben, dessen Hals sehr kurz ist, in eine Salzlg. eingestellt u. bis ca. 110° erwärmt. Der Kolben besitzt einen mit zwei Röhren versehen Stopfens behufs Durchleiten von Wasserdämpfen u. Auffangens der destillierenden Prodd., wozu zwei Rezipienten dienen. Nachdem mittels Luftpumpe die flüchtigen Prodd. u. das W. fortgeschafft sind, beginnt das Durchleiten des Dampfes, u. dieses wird ca. 3 Stdn. lang fortgesetzt. Stark gezuckerte Weine geben sehr schwer das Glycerin ab. Im Destillat wird der Glyceringehalt kolorimetrisch bestimmt, indem 4 Röhren mit 5 ccm der wss. Glycerinlg., 2,5 ccm konz. Schwefels. u. dann je mit 0,5, 1, 1,5 und 2 ccm einer 24 g i. l. enthaltenden Kaliumdichromatlg. beschickt werden. Man bringt den Inhalt der Röhren ins Kochen u. beobachtet die Färbung. Darunter wird sich eine Röhre befinden, deren Fl. gelbgrün gefärbt ist. Man wiederholt dann den Vers., indem man die Menge Dichromat, welche zur Erzeugung der Grünfärbung erforderlich ist, in $\frac{1}{10}$ ccm genau austitriert. 1 ccm der Chromatlg. entspricht 0,0025 Glycerin, woraus man unter Berücksichtigung des Volums des gewonnenen Destillates den % Gehalt an Glycerin im Weine berechnet. (Rev. intern. falsific. 10. 200—2.)
PROSKAUER.

P. Carles, *Bestimmung von Gelatine*. JEAN (Ann. Chim. analyt. 1897. 15/1.) giebt ein Verf. zur Gelatinebestimmung in Handelsbouillon an, das auf Fällung mittels eines Überschusses von Tannin u. Titrieren dieses Überschusses mittels einer Jodlg. beruht. Vf. zeigt nun, daß die verschiedenen Kollagene eine sehr verschiedene Menge von Tannin zur Fällung brauchen, woraus auf die chem. Mannigfaltigkeit der sogen. gelatineartigen Stoffe zu schließen ist. So fällt 1 g Tannin 1 g Fischgelatine, 0,91 g Knochengelatine, 0,87 g sogen. Bordeauxgelatine, 0,80 g Hautgelatine. Von anderen eiweißhaltigen Stoffen werden durch 1 g Tannin niedergeschlagen: 31 g Eiweiß (Hühner), 25 g Blutserum, 3,10 g Handelsalbumin. (Rev. intern. falsific. 10. 203.)
PROSKAUER.

Cotte, *Chemische Bestimmung des Alkohols*. Die von NICLOUX vorgeschlagene Methode, den A. mittels saurer Dichromatlg. zu titrieren (Annal. de Chim. analytique 1896. 438) ist wegen der Endrk. unsicher. Vf. hat daher das auf gleicher Grundlage beruhende Verf. von REISCHAUER modifiziert. Er benutzt eine Lsg. von 103,816 g $K_2Cr_2O_7$ in 150 ccm reiner Schwefels. u. 1 l W. (10 ccm = 0,25 g absol. A.), von welcher er 50 ccm in einen Kolben bringt. Zur Lsg. wird die zu bestimmende alkoh. Fl. in einer Menge zugefügt, daß ca. nur der fünfte oder vierte Teil des Chromats reduziert wird; das Ganze wird auf dem Wasserbade langsam erhitzt. Nach dem Erkalten wird auf 100 ccm aufgefüllt; 10 ccm der Fl. werden mit dest. W. verd. u. mit Ferrosulfatlg. bis zur Oxydation desselben versetzt. (50,5g Ferroammonsulfat u. 20 g reine Schwefels. in 1 l W.). Den Endpunkt erkennt man durch Tüpfelprobe mittels Ferricyankalium. Die Berechnung ergibt sich von selbst. (Rép. Pharm. 1897. 438; Rev. intern. falsific. 10. 206.)
PROSKAUER.

Adolf Ott, *Über die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten*. (Forts. von C. 97. II. 1200.) III. Über die Indikatoren Lackmus, Phenolphthalein und Methylorange hinsichtlich ihrer Anwendung zur Säurebestimmung in Bier und Würze. Methylorange kann für die Säurebestimmung im Biere — abgesehen von der störenden Farbe des letzteren — nicht gebraucht werden, weil es gegen organ. SS. sehr unempfindlich ist. Der allgemeinsten Anwendung erscheint nur der Lackmus fähig. Phenolphthalein wird für Bier von PRIOR in folgender Weise angewendet: 20 ccm W.

werden mit 6–7 Tropfen Phenolphthaleinlg. und 0,3 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Alkali versetzt. Bei der Titration des Bieres mit $\frac{1}{10}$ N.-Alkali wird von Zeit zu Zeit ein Tropfen der roten Lsg. mit 1–2 Tropfen des Bieres auf einer mit Vertiefungen versehenen Porzellanplatte zusammengebracht. Die Titration ist beendet, wenn 2 Tropfen des Bieres das rote Phenolphthalein nicht mehr entfärben. Zu diesem Verf. bemerkt Vf. folgendes: 1. Da das Phenolphthalein gegen CO_2 äußerst empfindlich ist, so muß als erste Bedingung für seine Anwendung die völlige Entfernung der CO_2 gefordert werden. — 2. Das Verf. giebt — geradeso wie blaues Lackmuspapier — nur über die Gesamtacidität Aufschluß, nicht aber über die Menge der vorhandenen freien SS. — 3. Die sekundären Alkaliphosphate reagieren gegen Phenolphthalein nicht neutral, sondern alkalisch. Vf.'s Verss. ergaben, daß in einer sehr verd. Lsg. bei der Titration von reinem Monokaliumphosphat mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge die erste, schwache Rotfärbung eintritt, wenn annähernd 96% des primären Phosphats in sekundäres Phosphat umgewandelt, also noch etwa 4–5% des primären Phosphats vorhanden sind. Von da ab nimmt die Rotfärbung ganz allmählich zu und ist bei eben erreichter vollständiger Umwandlung des Phosphates schon ziemlich stark; bei einem geringen Überschuss an N.-Alkali nimmt sie aber an Stärke noch zu. Spuren von primärem Kaliumphosphat sind also neben großen Mengen von sekundärem Salz mit rotem Phenolphthalein nicht sicher nachzuweisen. Deshalb ist es auch nicht möglich, den Endpunkt bei der Titration von 50 ccm Bier bis auf 1 oder 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ N.-Alkali genau zu treffen. Geringe Mengen von NH_3 oder seinen Salzen veranlassen bei der Titration mit Phenolphthalein zu hohe Resultate; bei Ggw. größerer Mengen ist es überhaupt nicht zu gebrauchen. Die Frage, ob Ammonsalze im Biere vorhanden sind, ist noch unentschieden. Dagegen ist die Ggw. beträchtlicher Mengen von Amiden, bezw. Amidoss. nachgewiesen. Und diese scheinen nach den vom Vf. mit Asparagin angestellten Verss. den Eintritt der Rotfärbung des Phenolphthaleins zu verzögern. — 4. Vf. hält die Empfindlichkeit von Phenolphthalein und Lackmus für etwa 10mal größer als PRIOR. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. 20. 608–10. München.)

HAERFKE.

Patente.

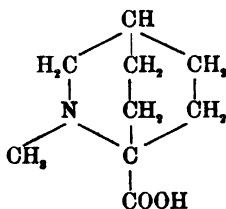
Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Organische Verbindungen, verschiedene. Kalle & Co., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtolsulfosäuren. Bei der Darstellung von Naphtylendiaminsulfosäuren aus Naphtolsulfosäuren nach dem Verfahren des Patentes Nr. 89061 entstehen als Zwischenprodukte zunächst Amidonaphtolsulfosäuren. Die Trennung derselben von den m-Naphtylendiaminsulfosäuren erfolgt auf Grund der verschiedenen Löslichkeit. Die m-Amidonaphtolsulfosä. sind sehr ll. Körper und verbleiben stets in den von den m-Naphtylendiaminsulfosä. abfiltrierten Mutterlaugen, aus welchen sie sich durch Sättigen mit Mineralsalzen, z. B. mit Kochsalz, in fester Form abscheiden lassen. Durch weitere Behandlung mit Ammoniak gehen die Amidonaphtolsulfosä. in die entsprechenden Naphtylendiaminsulfosä. über. Zur Darst. von Farbstoffen ist es nicht notwendig, die Amidonaphtolsulfosä. zu isolieren; es kann vielmehr die direkt erhaltene, von den Naphtylendiaminsulfosä. abfiltrierte Lange verwendet werden. (Patentbl. 18. 732. DRP. 94079. 8/12. 96.; IV. Zus.-Pat. zu 89061. 4/12. 94.; vgl. III. Zus.-Pat. 94075; C. 97. II. 1167.)

A. Gallinek und E. Courant, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Dijodsalicylsäureestern. Ausgehend von der Salicylsä. kann man die bisher unbekannten Dijodsalicylsäurealkylester herstellen, indem man jene S. der Veresterung und Jodierung oder auch der Jodierung und dann der Veresterung unterwirft. Man verfährt demnach in der Weise, daß man aus Salicylsä. zuerst Salicylsäurealkylester

herstellt und diese jodiert, oder indem man die Salicyls. in Dijodsalicyls. überführt und die letztere oder ihre Salze verestert. Der Dijodsalicylsäuremethylester schmilzt bei 110° und krystallisiert in feinen, glänzenden Nadeln; er l. sich schwer in k. A., leicht in h. A. oder Ä. — Der Dijodsalicylsäureäthylester schm. bei 132° und krystallisiert in quadratischen Tafelchen, er ist in A. u. Ä. schwerer l., als der Methylester. In W. sind beide Ester swl. Die klinische Prüfung der neuen Dijodsalicylsäurealkylester, insbesondere des Methylesters, ergab, daß in diesem ein zuverlässiges Ersatzmittel des Jodoforms vorliegt, das in bezug auf die Heilwirkung dem Jodoform nicht nachsteht, diesem jedoch überlegen ist, insofern, als es völlig geruchlos u. ungiftig ist und keinerlei lokale und allgemeine Intoxikationserscheinungen hervorruft. (Patentbl. 18. 732. DRP. 94097. 25/7. 95.)

Richard Willstätter, München, Verfahren zur Darstellung von Dihydroanhydroecgonin, seiner Salze und Ester. Wird Anhydroecgonin ($C_8H_{11}NO_2$) in alkoh., und zwar vorzugsweise amylalkoh. Lsg. mit Alkalimetall reduziert, so gelangt man zu einer um zwei Wasserstoffatome reicheren Verb. ($C_8H_{13}NO_2$), der Stammsubstanz der Cocaingruppe, welche Verb. von dem Erfinder als „Dihydroanhydroecgonin“ bezeichnet wird. Die Salze und Ester des Anhydroecgonins verhalten sich ebenso. Das Dihydroanhydroecgonin von beistehender Formel ist ein bei 197° schm., in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslicher, in Äther unlöslicher, gut krystallisierender Körper. Mit Säuren bildet es wohlcharakterisierte Salze. Die Ester sind unzersetzt destillierbare Basen, welche krystallisierende, zumeist ll. Salze bilden. Das Dihydroanhydroecgonin und



seine Derivate sollen zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. 18. 733. DRP. 94175. 2/3. 97.)

E. Knoevenagel, Heidelberg, Verfahren zur Kondensation von Aldehyden mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen negativen Radikalen enthalten. Gemäß dem Patent 74885 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. Ref. 687 u. C. 94. II. 72) und den Mitteilungen des Erfinders in *LIEBIG'S ANN.* 281. 25, läßt sich ein Molekül eines Aldehyds mit 2 Molekülen Acetessigester oder eines Körpers vom Typus des Acetessigesters durch primäre oder sekundäre organische Basen kondensieren. Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde nun festgestellt, daß sich bei genannter Rk. zunächst 1 Mol. des Aldehyds mit 1 Mol. des Acetessigesters, bzw. ähnlicher Körper unter B. einer ungesättigten Verb. kondensiert, an welche sich erst in sekundärer Rk. ein zweites Molekül des Körpers vom Typus des Acetessigesters unter Auflösung der Kohlenstoffdoppelbindung anlagert, und daß sich diese Rk. in ihrer ersten Phase ganz leicht fixieren läßt, wenn man von dem Aldehyd u. dem Körper vom Typus des Acetessigesters (Malonsäureester, Benzylcyanid etc.) gleiche Moleküle in Rk. bringt. Der Malonsäureester z. B. kondensiert sich mit Citral bei Ggw. von Äthylamin zu dem Citrylidmalonester, der unter 15 mm Druck bei 203° C. siedet. Acetessigester und Acetaldehyd liefern unter dem Einflusse von Piperidin den Äthylidenacetessigester (F. 105—108° C. bei 20 mm Druck), Benzylcyanid u. Benzaldehyd unter der gleichen Bedingung das Benzylidenbenzylcyanid (α -Phenylisminitsäurenitril vom F. 86° C.). (Patentbl. 18. 732. DRP. 94132. 23/7. 95.)

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E., Verfahren zur Darstellung von haltbaren Diazo- und Polyazosalzen der Naphtalindisulfosäuren. Der Verwendung der naphtalinsulfosauren Diazosalze des Hauptpat. steht die Schwerlöslichkeit dieser Verbb. hinderlich im Wege. Diesem Übelstand wird durch die Benutzung der Naphtalindisulfos. abgeholfen, welche den mit ihnen verbundenen Diazo- und Polyazokörpern große Beständigkeit und reichliche Löslichkeit zugleich verschaffen und somit die Vorbedingungen zu einer ausgedehnten Anwendung bei der Darst. der unl. Azofarbstoffe auf der Faser erfüllen. Sie werden in der Weise dargestellt, daß man zu dem fein gepulverten, trockenen, naphtalindisulfosauren Natron die äquivalente Menge eines Diazosulfats in möglichst konz. Lsg. hinzufügt. Die B. des gewünschten Salzes erfolgt dann durch doppelte Um-

setzung. Die haltbaren Diazo- und Polyazokörper sind gelbe, krystallinische Pulver, II. in W., vor Sonnenlicht und Feuchtigkeit geschützt, unbegrenzt haltbar und aus w. W. krystallisierbar. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen sie unter Aufblähen und Zers. und verglimmen schließlicb ohne Verpuffung. (Patentbl. 18. 750. DRP. 94280. 26/7. 94. — III. Zus.-Pat. zu 81039. 8/3. 94.; vergl. II. Zus.-Pat. 92237 C. 97. II. 354.)

Oskar Doebner, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Salicylsäure mit Gallussäure*. Löst man auf eine Mischung molekularer Mengen Salicyls. und Galluss. Phosphoroxchlorid wirken, so entsteht ein Kondensationsprod. von der Zus. $C_{14}H_{10}O_6$. Der Körper ist in seinen Eigenschaften sowohl vom Salicylid, wie vom Tannin durchaus verschieden. Er bildet ein weißes, amorphes Pulver, unl. in W., Ä., Chlf., Bzl., kl. in A. Durch Alkalicarbonate wird er in der Kälte nicht, durch Ätzalkalien dagegen sehr leicht gel., aus dieser Lsg. durch SS. wieder gefällt. Er schm. gegen 210° unter Zers. Das neue Prod., „Sali-tannol“, verbindet die antiseptischen Wirkungen der Salicyls. mit denen des Tannins, bezw. der Galluss., u. ist wegen seiner Unlöslichkeit u. seines neutralen chemischen Charakters als antiseptisches Heilmittel bei der Wundbehandlung verwendbar. (Patentbl. 18. 750. DRP. 94281. 3/3. 96.)

Alexander Classen, Aachen, *Verfahren zur Darstellung von Jodprodukten der Verbindungen der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen mit Formaldehyd*. Die gemäß Patentschrift 92259 (vgl. 97. II. 456) erhältlichen Verbindungen der Stärke u. stärkeähnlichen Substanzen (Dextrine, Gummiarten etc.) mit Formaldehyd schlämmt man in W. auf, leitet Wasserdampf ein u. setzt alsdann eine Lsg. von Jod in Jodkalium hinzu, worauf noch mehrere Stunden im Wasserbade schwach erwärmt wird. Die ausgeschiedenen Jodverb. werden zuerst mit W., dann mit A. ausgewaschen u. schließlich bei 100° getrocknet. Mit Ausnahme der Jodformaldehydstärke sind die neuen Verb. im pulverisierten Zustand gelbbraun gefärbt u. erscheinen in größeren Stücken metallglänzend. Sämtliche Verb. besitzen eine große Härte, so daß sie nur schwer pulverisierbar sind. Mit schwefliger S. werden sie unter Austritt von Jodwasserstoff u. Zurücklassung der ursprünglichen Formaldehydverb. entfärbt. Die Jodverb. sollen zu medizinischen Zwecken verwendet werden. (Patentbl. 18. 750. DRP. 94282. 7/5. 96.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Darstellung von Harnsäure und ihren Alkylderivaten aus den entsprechenden Pseudoharnsäuren*. Die Verwandlung der Pseudoharns. in Harns. konnte bisher nur durch Schm. mit Oxals. ausgeführt werden. Bei der Dimethylpseudoharns., welche die Methylgruppen an den beiden Stickstoffatomen des Alloxankerns enthält, wurde die gleiche Wirkung auch noch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erreicht (E. FISCHER und L. ACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2473). Es wurde nun gefunden, daß die Harns. und ihre Alkylderiv. aus den entsprechenden Pseudoharns. auch auf nassem Wege gewonnen werden können, indem man die wss. Lsg. der Pseudoverb., am besten bei Ggw. einer Minerals. (Salzs.), erwärmt. Der Verlauf der Rk. ist hierbei in vielen Fällen nahezu quantitativ. (Patentbl. 18. 750. DRP. 94283. 8/8. 96.)

Josef Rosenberg, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Tribromsalols vom Schmelzpunkt 195°* . Wenn man Salol ohne Anwendung eines Bromüberträgers mit überschüssigem Brom zusammenbringt, so entsteht ein Tribromsalol vom F. 195° , welches im Gegensatz zu dem bisher bekannten Tribromsalol die Fähigkeit besitzt, Säure- und Alkoholoradikale aufzunehmen. Die Verb. ist in A. und Ä. wl., leichter l. in Eg. und Aceton; am besten l. sie sich in Chlf.

Die gewerbliche Verwertung des vorliegenden Tribromsalols besteht in seiner Verwendung als Heilmittel. Seine Wirkung auf den menschlichen Organismus besteht darin, daß es den Schlaf befördert, eine gesteigerte Pulsfrequenz herabsetzt, die Übelkeit und das Erbrechen hebt, Krämpfe und krampfähnliche Zustände beseitigt etc. (Patentbl. 18. 750. DRP. 94284. 25/10. 96.)

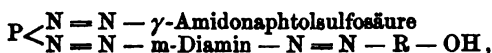
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung einer Caseinquicksilberverbindung aus Quicksilberchlorid und Caseinalkali*. Ersetzt

man in dem Verf. des Hauptpatentes das Silbersalz durch Quecksilberchlorid, fällt also eine *Lsg.* von neutralem Caseinalkali u. Quecksilberchlorid mit A. oder dampft diese Lösung ein, so erhält man eine Quecksilbercaseinverb., die zum Unterschiede von der von MILTON und COMMAILLE (Compt. rend. 61. 221) aus Quecksilberoxyd und Casein dargestellten Verbindung in Alkalien löslich ist. Die neue Quecksilberverb. löst sich bei spureweisem Zusatz von Ammoniak, doppeltkohlensaurem Natron etc. in ziemlich viel warmem W. zu einer vollständig klaren *Lsg.* auf, aus der durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium kein Quecksilbersulfid gefällt wird. Die Verbindung soll als Medikament Verwendung finden. (Patentbl. 18. 751. DRP. 94285. 5/11. 1896; Zus.-Pat. zu 82951. 6/5. 1894; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 880 und C. 95. II. 1023.)

C. F. Böhrlinger & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Dichloroxyypurin*. Das Dichloroxyypurin lässt sich auch gewinnen, wenn man statt der harnsauren Salze, wie im Hauptpatent angegeben, die Harns. selbst der Einw. von Phosphoroxychlorid unterwirft. Die Ausbeute beträgt ca. 45—50% der angewendeten Harns. (Patentbl. 18. 751. DRP. 94286. 7/3. 1897; Zus.-Pat. zu 94076. 15/11. 1897; vgl. 97. II. 1167.)

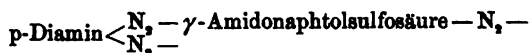
F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach in Baden, *Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyjodidpyrogallat*. Durch längeres Digerieren molekularer Mengen von Wismutoxyjodid und Pyrogallol sowohl, wie durch Füllen einer *Lsg.* von Jodsäuren und Pyrogallol mit einer essigsauren *Lsg.* von Wismutnitrat entsteht eine neue Verb., das Wismutoxyjodidpyrogallat. Dieses neue Wismutpräparat, das infolge seiner großen antiseptischen Eigenschaften mit Erfolg in der Heilkunde Anwendung findet, stellt ein äußerst feines, amorphes Pulver von gelbroter Farbe dar, das in W. und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und vollkommen licht- und luftbeständig ist. Wismutoxyjodidpyrogallat bietet gegenüber dem Wismutoxyjodidgallat den Vorteil, daß es eine feinere Zerteilung zuläßt, u. daß es durch W. nicht so rasch zersetzt wird. (Patentbl. 18. 751. DRP. 94287. 11/4. 1897; II. Zus.-Pat. zu 80399. 21/6. 1894; vgl. I. Zus.-Pat. 82593. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. Ref. 872; C. 95. II. 1061.)

Farbstoffe. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ -Amidonaphtolsulfosäure*. Das Verf. bezweckt die Herstellung von Azofarbstoffen der allgemeinen Konstitution:



wobei P den Rest eines Paradiamins u. der Komplex — N = N — R — OH die Diazoverb. einer Amidophenolsulfo- oder -carbonsäure bedeutet. Diese Farbstoffe zeichnen sich gegenüber den gemischten Disazofarbstoffen aus γ -Amidonaphtolsulfosäure u. Metadiaminen (Patente 57857 u. 82694; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 815, bezw. 28. 881 u. C. 91. II. 856, bezw. 95. II. 1063) durch erhöhte Intensität u. Unempfindlichkeit gegen SS. aus. Bei Anwendung von p-Amidophenolsulfosäure an Stelle von R erhält man besonders ll. Farbstoffe, bei Anwendung von Amidosalicylsäure Farbstoffe, die unlösliche Chromlacke liefern. (Patentbl. 18. 734. DRP. 94115. 28/1. 1896.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren*. Die Erfindung beruht auf einer Vereinigung der durch die Patt. 66351 und 64398 geschützten Verf. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 261, bezw. 25. 885, bezw. C. 93. I. 1056 und 92. II. 1086), indem an Stelle von Tetrazodiphenyl etc. in dem Verf. des erstgenannten Patentees die Tetrazokörper verwendet werden, die zuerst in der Patentschrift Nr. 64398 beschrieben sind, u. welche die Zusammensetzung:



haben. Diese werden in alkalischer *Lsg.* mit einem Molekül eines in saurer *Lsg.* gebildeten Monoazofarbstoffes aus Periamidonaphtolsulfosäure vereinigt, worauf man

den so erhaltenen Zwischenkörper mit Phenolen oder Aminen kuppelt. Die Farbstoffe zeigen die gemeinsame Eigenschaft, Baumwolle direkt grünschwarz, bezw. tief-schwarz zu färben. Die besondere Nüance hängt von der Natur der Endkomponente ab. Namentlich führt die Anwendung von Metadiaminen an letzter Stelle zu technisch wertvollen Produkten. (Patentbl. 18. 753. DRP. 94144. 22/1. 1895.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung echter Monoazofarbstoffe für Wolle aus diazotierten Amidonaphtolsulfosäuren. Löst man die Diazoderivate der Periamidonaphtolsulfosäuren auf sekundäres α -Naphtylamin einwirken, so erhält man gegen Alkalien und SS. unempfindliche violette Wollfarbstoffe von hervorragender Lichtechtheit. Gut lösliche Kombinationen erhält man, wenn man von den diazotierten Periamidonaphtoldisulfosäuren ausgeht, während bei Anwendung der Monosulfosäuren besonders waschechte Kombinationen erzeugt werden. (Patentbl. 18. 753. DRP. 94288. 23/5. 1896.)

Appretieren, Färben. Farbwerke, vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., Verfahren zum Färben von Halbwolle im sauren Bade mit basischen Safraninazofarbstoffen. Im Patent 93499 (vgl. 97. II. 1127) lassen sich die basischen Dis- und Polyazofarbstoffe mit einer aromatischen Ammoniumbasis oder Amidobenzylamin auch durch alle basischen Azofarbstoffe ersetzen, welche sich von Safranin ableiten u. bisher nicht für Halbwolle, sondern nur für Baumwolle verwendet sind. Man benutzt z. B., besonders in Mischung mit den Farbstoffen jenes Patents, Halbwollgrün B (den Farbstoff aus Diazodithylsafranin und Dimethylanilin) oder Halbwollbau R (Farbstoff aus Diazosafranin und β -Naphtol). (Patentbl. 18. 749. DRP. 93937 vom 12/6. 96.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., Verfahren, Wollfärbungen decaturecht zu machen. Gewisse aus Amidoazonaphtalinsulfoss. und Aminen dargestellte Azofarbstoffe (besonders Naphtylaminschwarz D, Naphtylblauschwarz N, Anthracitschwarz, Jetschwarz, Sulfonschwarz) verändern sich beim Erhitzen in der Decatur. Dies läßt sich dadurch verhindern, daß man die gefärbten Gewebe vor der Decatur mit Chloraten oder Kupferoxydsalzen tränkt; es genügen 3–4% Kupfervitriol oder 5–8% chlor-saures Natron vom Gewicht der Wolle. (Patentbl. 18. 749. DRP. 94048 vom 4/12. 95.)

Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Erzeugung eines schwarzen Disazofarbstoffs auf Baumwolle aus α_1 - α_2 -Naphtylendiamin. Im Verf. des Hauptpatents wird lediglich das α_1 - α_2 -Naphtylendiamin durch das isomere α_1 - α_2 -Naphtylendiamin ersetzt, wodurch wesentlich schönere, grünere Nüancen von Schwarz erhalten werden. (Patentbl. 18. 749. DRP. 94074 vom 16/1. 97; Zus. Pat. zu 93304 vom 9/6. 96; vgl. 97. II. 965.)

L. V. Gussone, Düsseldorf, Verfahren zur Herstellung von Glanz auf Bügelwäsche. Man bereitet eine seifenartige, weiße M. durch Kochen von 1 Tl. Kaliumcarbonat mit 4 Tln. Wachs unter Zusatz einer Lsg. von Seife in Spiritus und überreißt mit einem mit der Masse getränkten Schwämmchen, die mit Neuglanz zu versiehenden, vorher gestärkten und auf weicher Unterlage gebügelten Wäschestücke, worauf man die Wäsche noch ein- oder zweimal mit dem Bügeleisen überfährt. Hierdurch erzielt man einen sammetartigen Glanz der Wäsche. (Patentbl. 18. 749. DRP. 94096. vom 22/8. 96.)

Carl Baswitz, Berlin, Verfahren zum Wasserdichtmachen von Geweben mittels Asphaltlösung. Die Gewebe werden mit einer Lsg. von Asphalt in Bzn. getränkt, welche bei 20% Asphalt 2% Vaseline zur Erhöhung der Geschmeidigkeit des Asphalts enthält und daneben noch durch fettlösliche Anilinfarben, z. B. Nigrosin oder Leder-gelb gefärbt werden kann. (Patentbl. 18. 749. DRP. 94172. 5/5. 95.)

Eugen Frank, Köln a. Rh., Verfahren zum Färben in einem stark sauren Bade aus Naphtylaminderivaten und Tetraxoverbindungen von Paradiaminen. Das Gewebe wird mehrere Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit einem durch Salzs. stark sauren Färbepade aus der Tetraxoverb. eines Paradiamins, z. B. Tolidin,

Benzidin, Dianisidin, Äthoxybenzidin, und andererseits mit α -Naphtylamin, α -Amidnaphtol oder dessen Äther behandelt, wobei sich der Azofarbstoff sehr langsam innerhalb der Faser bildet. Das Verfahren eignet sich für Baumwolle und Seide. Man erhält so z. B. mit Tolidin und α -Naphtylamin ein seifenechtes, blaustichiges Rot u. durch Weiterdiazotieren und Kuppeln auf der Faser braune u. schwarze Färbungen. (Patentbl. 18. 749. DRP. 94 173. 10/3. 96.)

Gärungsgewerbe. **A. Rietzl**, Sagan i. Schl., *Dreiveghahn für Wein-, Bier- und dergl. Filter*. Die Kanäle des Hahns sind so in Beziehung zu einander gesetzt, daß jeder Auslauf um denselben Betrag, um welchen der andere Auslauf geöffnet oder geschlossen wird, umgekehrt Öffnung oder Schluß erfährt. Durch diese Einrichtung findet die aus dem Filter fließende Flüssigkeit bei Überleitung des Abflusses in ein anderes Faß beständig den gleichen Durchgangsquerschnitt, wodurch Rückstoß vermieden wird. (Patentbl. 18. 731. DRP. 93 790. 22/12. 95.)

Zucker. **Eugen Langen's Erben**, Köln a. Rh., *Verfahren zur Raffination von Rohzucker*. Rohzucker wird zur Entfernung des Feinkorns mit im warmem Zustande nicht gesättigten Sirupen angemaischt und die erhaltene Füllmasse angewärmt, wobei sich das Feinkorn auflöst, und darauf zur Wiederausscheidung des gelösten Zuckers an die vorhandenen Krystalle eingedickt. Als Sirupe können die in demselben Raffinationsbetriebe erhaltenen Ablaufsirupe dienen. Die eingedickte Füllmasse wird der Krystallisation in Bewegung und der systematischen Waschung mit Sirupen unterworfen, indem die bei den einzelnen Nutsch- und Waschprozesse gewonnenen Abläufe in den Betrieb zurückgeführt werden und als Melasse nur dasjenige ausgeschieden wird, was beim weiteren Einkochen des ersten abgenutzten Ablaufes flüssig bleibt. Bei diesem Verfahren fällt nun der bei der Verarbeitung der Nachprodukte des alten Verfahrens notwendig gewesene große Krystallisationsraum fort. (Patentbl. 18. 746. DRP. 93 684. 6/4. 94.)

H. R. Langen, Euskirchen, *Verfahren zum Entzuckern von Melasse durch Bariumhydroxysulfid unter Wiedergewinnung der Nebenprodukte*. An Stelle von Bariumhydroxysulfid nach dem Hauptverfahren wird zweckmäßiger zur Fällung des Zuckers ein äquivalentes Gemenge von Bariumhydroxysulfid und Alkalilauge verwendet, welche aus der Schlempekohle gewonnen und auch in dieser wieder als Alkalicarbonat zurückerhalten wird, zu dem Zwecke, den gesamten eingeführten Baryt zur Zuckerfällung zu benutzen. Aus der Alkalisulfhydrat enthaltenden Schlempe-lauge wird dann der Schwefelwasserstoff mit Hilfe von Kohlens. oder Alkalicarbonat und Kohlens. gewonnen und das Alkalicarbonat der Schlempekohle zur Wiederverbenutzung zur Zuckerfällung durch Ätzkalk wieder in Alkalihydroxyd übergeführt. (Patentbl. 18. 762. DRP. 94 101. 9/5. 96. Zus.-Pat. zu 92 712 vom 1/3. 96.; vergl. 97. II. 926.)

H. R. Langen, Euskirchen, *Verfahren zum Entzuckern von Melasse durch Bariumhydroxysulfid unter Wiedergewinnung der Nebenprodukte*. Um beim Verf. des Hauptpatentes und des I. Zusatzpatentes den in der Schlempe-lauge vorhandenen Baryt abzuschneiden und infolge dessen Verluste an Schwefel auszugleichen, wird die Schlempe-lauge mit schwefelsaurem Alkali, besonders Kali, versetzt. (Patentbl. 18. 762. DRP. 94 102. 17/5. 96. II. Zus.-Pat. zu 92 712 vom 1/3. 96; vgl. I. Zus. 94 101, vorstehend.)

Paul Kriegel, Berlin, *Verfahren und Messer zur Herstellung rinnenförmiger Rübenschnitzel*. Durch dieses Verf. werden rinnenförmige Rübenschnitzel in der Weise erzeugt, daß zunächst von der Rübe ein Streifen von gezahntem Querschnitt abgeschnitten und dieser Streifen dann sowohl glatt abgeschnitten, als auch durch Längsteilung der Zahnungen in rinnen-, bzw. winkeleisenförmige Schnitzel zerlegt wird. Je zwei der entstehenden Schnitzel ergänzen sich zu einem Rechteck (Patentbl. 18. 762. DRP. 94 108. 10/3. 95.)

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band I.

Nr. 4.

26. Januar.

Anorganische Chemie.

Berthelot, Wärmeentwicklung durch Einwirkung kleiner Mengen Wasser auf Schwefelsäure in großem Überschufs. Bei verschiedenen seiner Verss. war es dem Vf. interessant, zu erfahren, welche Wärmemengen durch Zusatz kleiner Mengen W. zu konz. H_2SO_4 frei werden. Durch Zusatz kleiner gewogener Quantitäten W., etwa in der Höhe von $\frac{1}{100}$ der Schwefelsä., wurden bei 22° erhalten:

$20\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$2^{\text{tes}} \text{H}_2\text{O}$	$3^{\text{tes}} \text{H}_2\text{O}$	$4^{\text{tes}} \text{H}_2\text{O}$
Cal.: 7,50	7,26	7,07	6,93.

(Ann. Chim. Phys. [7] 13. 77. Januar.)

ARENDT.

P. Melikoff u. L. Pissarjewsky, Ammoniumhyperoxyd. Durch ihre Verss. mit der Überurans. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2902; C. 98. I. 179) sind Vff. zu der Ansicht gekommen, daß ein Ammoniumhyperoxyd existieren müsse, da sie das saure Ammonsalz der Überurans. als eine Verb. von Ammoniumperoxyd mit Überurans. auffassen. In der Folge ist es nun in der That gelungen, ein Ammoniumhyperoxyd zu isolieren. Auf -20° abgekühlte äther. Legg. von Wasserstoffsuperoxyd und NH_3 liefern bei ihrer Vereinigung eine schwere, in Ä. nicht l. Fl., welche mit KOH NH_3 entwickelt u. Kaliumhyperoxyd bildet, bei höherer Temperatur dissociiert, mit H_2SO_4 Wasserstoffsuperoxyd und mit W. Sauerstoff liefert. Wird das Ammoniumsperoxyd in Ä. suspendiert in feste CO_2 gebracht, so füllt sich der Ä. mit nadelförmigen Blättchen, denen nach den Analysen der Vff. die Zus.: $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}_2\text{O}$ zukommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3144—46. 10/1. [28/12.] 1898. Odessa. Univ.) FROMM.

A. Delacroix, Über basisches orthoantimonsaures Kalium. Wenn man eine Leg. von $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{K}_2\text{O}$ (vgl. J. Pharm. Chim. [6] 6. 337; C. 97. II. 995) mit der doppelten Menge KOH auf dem Wasserbade im Vakuum eindampft, so erhält man Krystalle, welche, auf porösen Platten im Vakuum getrocknet, 25,3% K_2O , 58,44% Sb_2O_3 und 16,26% $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ enthalten. Das entspricht einer Formel $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{K}_2\text{O})_{1,47}$, ohne H_2O und CO_2 . Man gewinnt also weder das *neutrale metaantimonsaure K* FREMY's (vergl. v. KNORRE und OLCHIEWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 3043; C. 88. 29) $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{K}_2\text{O})_2$, welches demnach nicht zu existieren scheint, noch ein Gemisch dieses Salzes mit dem „körnigen“ *antimonsauren K* von FREMY. Die obigen Krystalle gehen, mit Eisw. gewaschen, in körniges antimonsaures K über. — Durch Behandlung einer 2—2½%ig. Leg. des „gummiartigen“ *antimonsauren K* mit starkem A. werden sehr kleine Krystalle des basischen orthoantimonsauren K mit 5 H_2O (bei 100° getrocknet 3 H_2O) erhalten. Wenn man körniges antimonsaures K, frisch und k. bereitet, in Leg. mit CO_2 behandelt, so verliert es $\frac{1}{2}$ seines Kaliumgehaltes und geht in neutrales orthoantimonsaures K, $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{K}_2\text{O})_{\frac{1}{2}}$, über. Ebenso verhält sich gummiartiges antimonsaures K. — Eine sehr verd. Leg. des körnigen Antimoniat, mit HNO_3 (etwas mehr, als zur Sättigung des K erforderlich) versetzt, bleibt klar. Wäre die in Freiheit gesetzte S. die Pyros., so müßte sich nach dem Aufkochen der Fl. der Titer erhöhen, was nicht der Fall ist. Der Titer ist derselbe wie der des gummiartigen Salzes. Vf. schließt aus diesen Verss., daß beide, das körnige u. das gummiartige antimonsaure K, basisches orthoantimonsaures K sind. (J. Pharm. Chim. [6] 6. 533—35. 15/12. 1897. Besançon.)

V. SODEN.

Moissan und P. William, *Über die Darstellung und die Eigenschaften von Calcium-, Strontium- und Bariumborid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 1015—20. 20/12. 1897. — C. 97. II. 1095.) HESSE.

R. Lespieau, *Molekulargewichtsbestimmung einiger Salze nach der Siedepunktmethode in ätherischer Lösung.* Vf. hat das Molekulargewicht einiger Salze nach der Methode von RAOULT unter Anwendung von Äther, $K_{p,15.}$ 34,6°, als Lösungsmittel bestimmt. Aus den Resultaten ergibt es sich, daß eine Messung zur Bestimmung des Molekulargewichtes nicht genügt. Die erhaltenen Zahlen ändern sich schnell mit der Konzentration. Man muß ferner den Grenzwert bestimmen, welcher sich bei unbegrenzter Verminderung der Konzentration ergibt. Dieser Grenzwert wurde berechnet unter der Voraussetzung, daß die Kurven, welche beim Auftragen der Siedepunkterhöhungen Δ_T als Abscissen und der gel. Substanzmengen als Ordinaten erhalten werden, geradlinig verlaufen. Folgende Werte wurden erhalten:

	Molekulargewicht	Grenzwert	Δ_T	Molekulargewicht
I. HgCl ₂	271	271	0,15	305
	—	—	0,30	346
II. FeCl ₃	162,5	153	0,38	160
	—	—	0,75	170
	—	—	1,17	180
III. ZnCl ₂	136	138	0,33	230
	—	—	0,42	280
	—	—	0,62	540
IV. SbCl ₃	226	228	0,18	229
	—	—	0,36	234
	—	—	0,77	245
	—	—	1,51	270
V. UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O . . .	504	1044	0,35	870
	—	—	0,49	807
	—	—	1,10	647
	—	—	1,30	604

Das Krystallwasser hat sich also von dem Nitrat nicht abgespalten, da sonst das Molekulargewicht sich hätte vermindern müssen.

Die aus der RAOULT'schen Methode sich ergebenden Molekulargewichte können Multipla des wirklichen Molekulargewichtes sein, weil sich mehrere Moleküle zu einem einzigen vereinigen können. Einen Versuchsfehler hat man nicht genügend beachtet: Wenn ein Körper mit dem Molekulargewicht M auf das Lösungsmittel (Äther) einwirkt unter B. einer Verb. der Formel $M_\alpha(C_4H_{10}O)_\beta$, so wird die RAOULT'sche Methode als Grenzwert nicht den Wert M , sondern $\alpha \times M$ ergeben, wobei α größer oder kleiner als 1 sein kann. Wenn man zeigen könnte, daß für Urannitrat $\alpha = 2$, für Eisenchlorid $\alpha = \frac{1}{2}$, ist, so würde man dazu geführt werden, die alten Formeln beizubehalten. Verss. in anderen Lösungsmitteln haben für Eisenchlorid das Problem anscheinend gelöst. Aber man hat obigen Versuchsfehler bei der Bestimmung des Molekulargewichtes der Metalle durch Lösen in Hg, mit welchem sie sich verbinden, nicht genügend berücksichtigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1094—96. [20/12.*] 1897.)

HESSE.

José Rodriguez Mourelo, *Über die Dauer des Phosphoreszenzvermögens des Strontiumsulfids.* Mit den nach den verschiedenen Methoden dargestellten Sorten von Strontiumsulfid wurden vom Vf. verschiedene Verss. angestellt, um zu ermitteln, ob das einmal erworbene Phosphoreszenzvermögen des Strontiumsulfids ein dauerndes ist, u. ob es als eine dem Sulfid innewohnende Eigenschaft betrachtet werden kann.

Die Vers., welche Vf. eingehender beschreibt, beweisen, daß das mit einer größeren Phosphoreszenzintensität begabte Sulfid nicht nur das Vermögen, Licht im Dunkeln auszustrahlen, am längsten bewahrt, sondern daß es auch das erregbarste ist. Seine Phosphoreszenzeigenschaft entwickelt sich schneller durch die alleinige Einw. des diffusen Lichtes während einer Sekunde ohne Insolation. — Vers. über die direkte Einw. der Sonnenstrahlen auf die Intensität und Dauer der Phosphoreszenz unreiner Strontiumsulfide ergeben, daß durch die direkten Sonnenstrahlen nur die Erregbarkeit vermehrt wird. Dieses Resultat ist indessen nicht beständig. Wiederholt man den Vers. mehrmals, so vermindert sich die Erregbarkeit allmählich, und es kommt vor, daß sich der Anfangszustand wieder einstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1098—1100. [20/12.*] 1897. Madrid. Ecole centrale des Arts et Métiers.) HESSE.

Wyrouboff und A. Verneuil, *Über die elementare Einheitlichkeit des Cers.* Vff. bestreiten die Richtigkeit der von BOUDOUARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 772; C. 98. I. 17) für das Atomgewicht des Cers erhaltenen Zahlen, welche von den ihrigen abweichen und auf die Existenz zweier Cerelemente von sehr verschiedenem Atomgewicht hinweisen. Vff. halten außer nicht genügender Reinheit des Materials auch Mangel an Exaktheit der Bestimmungen für den Grund der Abweichungen BOUDOUARD's. Schließlich erwähnen die Vff. noch, daß auch die Angaben in der genannten Arbeit über die fraktionierte Fällung des Ceracetats irrtümlich seien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 950—51. [6/12.] 1897.) POSNER.

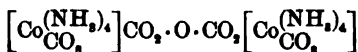
Boudouard, *Über das Cerium.* Vf. wendet sich gegen die Kritik von WYROUBOFF u. VERNEUIL (vorst. Ref.), indem er darlegt, daß seine analytischen Resultate keine größeren Unterschiede aufweisen, als die der genannten Autoren, und daß die schwer annehmbare Bemerkung seinerseits, daß ein Cerium mit dem Atomgewicht 137,85 zwei Anteile, mit dem Atomgewicht 140,7 und 138,5 geben soll, auf einem Schreibfehler beruht. Was die Einw. von H_2O , auf Ceriumacetat anbetrifft, so findet, da Vf. in der Wärme arbeitete, eine partielle Fällung statt. — Das vom Vf. angewandte Ceriumoxyd war rein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1096—97. [20/12.* 1897.]) HESSE.

L. Franck, *Die Diamanten des Eisens und des Stahls.* Vf. ergänzt die Angaben seiner früheren Arbeiten (Stahl u. Eisen 16. 585; 17. 485; C. 96. II. 573; 97. II. 251) über die Isolierung des Diamants von seinen Begleitern im metallischen Eisen. 300 bis 500 g nufagroße Metallstücke werden in einer geräumigen Porzellanschale vermittels gewöhnlicher konz. Salpeters. auf dem Wasserbade aufgelöst. Die Lsg., zu deren Herstellung etwa 3 Stunden erforderlich sind, wird mit der dreifachen Wassermenge verdünnt. Man läßt nun den Rückstand sich absetzen, dekantiert die überstehende Fl. ab und wäscht so lange mit h. Wasser aus, bis keine Fe-Rrk. mehr eintritt. Um Verluste zu vermeiden, wiederholt man das Auswaschen mit der abdekantierten Fl. und den einzelnen Waschwassern, sammelt schließlich den gesamten Rückstand in einer Platinschale und hebt mit einer Pipette die überstehende Fl. ab. Der Schaleninhalt wird hierauf zweimal je eine halbe Stunde mit Flußs. über einer kleinen Gasflamme auf Siedetemperatur erhalten, wodurch die meisten Silikate in Lsg. gehen. Der bleibende Rückstand wird bis zur neutralen Rk. mit W. ausgewaschen, dann $1\frac{1}{2}$ Stunde mit Schwefels. behufs Beseitigung etwaiger Fluorverbb. gekocht u. wieder gründlich ausgewaschen. Durch längeres Kochen mit konz. Salpeters. werden nun der amorphe Kohlenstoff und die Carburette beseitigt, dann wird ausgewaschen und der Rückstand getrocknet. Letzterer wird vermittels eines Pinsels in ein Aufschlußkölbchen gebracht, mit 2 g chlorsaurem Kali und 10—12 ccm rauchender Salpeters. zum Zerstören des Graphits und Kohlenstoffsiliciums tagelang über dem Wasserbade auf 60—80° erwärmt, ausgewaschen und getrocknet. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis aller Graphit in Graphitoxyd übergeführt ist, dessen Flocken sich

nach Verdünnen mit W. leicht durch Abdekantieren beseitigen lassen. Die letzten Graphitoxydspuren werden durch längeres Kochen mit konz. Schwefels. beseitigt, dann wird das Kölbchen mit W. gefüllt, mit dem Daumen verschlossen und in eine W. enthaltende Platinschale gestülpt. Nach Abgießen des W. wird nun der feuchte Nd. 10 Minuten mit Flußs. gekocht, ausgewaschen, erneut 2 Stunden mit konz. kochender Schwefels. behandelt und event. wieder mit Flußs. erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit W. bis zur neutralen Rk. ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Der noch vorhandene Rückstand wird im Reagenscylinder mit Methylenjodid (D. 3,4) wiederholt geschüttelt, worauf man nach einigen Stunden im Bodensatz mit Mikroskop und Polarisator nach krystallinischem Kohlenstoff suchen kann, der höchstens mit sehr kohlenstoffreichem Siliciumcarbid vermischt ist. (Stahl u. Eisen 17. 1063 bis 1064. Esch a. d. Alzette.)

HAZARD.

A. Miolati, Darstellung des Dicarbonats vom Carbonatotetraminkobalt. Die Salze vom Carbonatotetraminkobalt sind von VORTMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 2649; C. 89. II. 967) und später von JÖRGENSEN (Z. anorg. Ch. 2. 279; C. 93. I. 340) beschrieben worden. Diesen Salzen kommt die allgemeine Konstitution $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{CO}_3 \text{X}$ zu, in welcher X den durch die gewöhnlichen Mittel nachweisbaren Säurerest bedeutet. Die CO_3 ist in dem übrigen in Klammern gesetzten Rest mit CaCl_2 nicht nachweisbar, also ähnlich wie die Cyangruppen in den Ferrocyaniden gebunden. JÖRGENSEN hat das Sulfat, Nitrat, Chlorid, Bromid und Jodid des Carbonatotetraminkobalts dargestellt, Vf. bereitet das Fluorid, $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{F} + 3\text{H}_2\text{O}$, über welches später berichtet werden soll. Bei dem Vers., das Sulfocyanid darzustellen, erhält Vf. statt dessen das in der Überschrift genannte Dicarbonat, und zwar nach folgendem Verf.: Kobaltosulfat wird mit der berechneten Menge von Rhodanbarium gefällt und die abfiltrierte Lsg. ebenso behandelt, wie JÖRGENSEN bei der Darst. des Sulfates angibt. Die Lsg., welche die Tetraminverb. enthält, wird eingeeengt, ohne daß etwas krystallisiert, und dann mit A. gefällt. Der Nd. wird durch Lösen in wenig W. und Fällen mit A. gereinigt und bildet so rote, glänzende Prismen des *Dicarbonats vom Carbonatotetraminkobalt*, $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{CO}_3 \cdot \text{H} + \text{H}_2\text{O}$, welches bereits von VORTMANN auf anderem Wege erhalten wurde. Abweichend von den Angaben VORTMANN's findet Vf., daß die fragliche Verb. im Dampftrockenschranke mehr an Gewicht verliert, als einem Molekül W. entspricht. In den Mutterlaugen des Dicarbonats findet sich die Rhodanwasserstoffs. unzersetzt, so daß eine Zers. derselben nicht zur Erklärung der B. des Dicarbonats herangezogen werden kann. Das Dicarbonat muß vielmehr durch die Einw. des Ammoniumcarbonates entstanden sein. Vf. bestimmt die elektrische Leitfähigkeit des Dicarbonates und findet, daß dasselbe nicht zu dissociieren scheint. Aus den Werten für die elektrische Leitfähigkeit wird der Schluss gezogen, daß in der Lsg. das Pyrocarbonat:



existieren könne. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 6. II. 344—47. 5/12. 1897. Rom. Chem. Univ.-Inst.)

FROMM.

Maurice François, Über die Farbe des amorphen Quecksilberjodürs. Quecksilberjodid wird durch eine Lsg. von salpetersaurem Quecksilberoxydul in Quecksilberjodür von rein gelber Farbe umgewandelt. Verd. HNO_3 löst ferner Hg leicht auf. Diese beiden Thatsachen lassen sich zur Darst. von reinem gelben HgJ_2 , welches frei von Hg und HgJ_2 ist, verwerten. Man löst 125 g HgNO_3 in 2 l W., dem 20 ccm HNO_3 zugefügt sind, auf und läßt unter lebhaftem Umrühren eine Lsg. von 50 g

KJ (theoretisch 75 g) in 100 g W. eintropfen. Jeder einfallende Tropfen giebt einen anfangs grauen, rasch gelb werdenden Nd. Dann wird noch 15 Min. lang gerührt, wobei der grüngelbe Nd. eine lebhaft gelbe Farbe annimmt, und 24 Stunden lang unter zeitweiligem Umrühren im dunklen Raume absetzen gelassen. Zuletzt wäscht man im Dunkeln den Nd. zehnmal mit W. durch Dekantieren (mit je 2 l) aus, filtriert und trocknet ihn bei 50° im Dunkeln. Ein Waschen des Nd. mit A. oder Ä. ist nutzlos. — Die Unters. verschiedener Handelsprodd. von gelbgrüner bis rein gelber Farbe ergab, daß nur die rein gelben Prodd. den richtigen Jodgehalt des HgJ hatten, daß dagegen die grünlichen Präparate freies Hg enthielten, was aus falscher Darstellungsweise sich erklären läßt. Derartige grüne Präparate gehen mit verd. HNO_3 in rein gelbe über, indem Hg sich löst. Es läßt sich ferner die grüne Farbe durch Behandlung mit einer k. gesättigten Lsg. von HgJ , in KJ-Lsg. in eine gelbe überführen, indem das freie Hg durch Einw. des HgJ , in HgJ umgewandelt wird. (J. Pharm. Chim. [6] 6. 529—33. 15/12. 1897.)

V. SODEN.

Friedrich Kohlrausch, *Erscheinungen bei der Elektrolyse des Platinchlorids*. Es wurde die Menge des Platins festgestellt, die bei der Elektrolyse von *Platinchlorwasserstoffsäure* zwischen Platinelektroden bei verschiedenen Stromstärken und Spannungen abgeschieden wurde. Der Nd. erlitt immer einen Gewichtsverlust beim Glühen, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an Wasserstoff. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Platin nimmt mit steigender Stromstärke und Stromdichte ab. Die absolute Menge des Wasserstoffs nimmt zu. Wird für den im Platin abgeschiedenen Wasserstoff die entsprechende Elektrizitätsmenge in Abzug gebracht, so ergibt sich für eine Ampèremminute eine Abscheidung von 44 mg Platin, woraus der Vf. folgert, daß die Wertigkeit des Platins 2—3 sei. Gasförmiger Wasserstoff trat unter den gewählten Bedingungen nicht ein. Wenn man eine $\frac{1}{100}\%$ Bleiacetat enthaltende Lsg. von Platinchlorwasserstoffsäure elektrolysiert, so erleidet das abgeschiedene Platin einen größeren Glühverlust. Daraus schließt der Vf., daß sich mit dem Platin Blei abscheidet, welches sich beim Glühen verflüchtigt. In beiden Fällen erlitt die Anode keine Gewichtsänderung.

Wurde statt Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6 , das eigentliche *Platinchlorid*, $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, elektrolysiert, so wird bei geringen Stromdichten gar kein Platin abgeschieden. Die Abscheidung des Metalls bei größeren Stromdichten ist also eine sekundäre; aus der Menge des hierbei abgeschiedenen Platins würde sich bei Berücksichtigung des in fester Form ausgeschiedenen Wasserstoffs ergeben, daß eine Ampèremminute 30—31 mg Platin abscheidet, wonach das Metall angenähert vierwertig wäre. An der Anode scheidet sich erst nach bestimmter Zeit Chlor aus, zu Beginn der Elektrolyse immer nur reiner Sauerstoff. Der Vf. nimmt an, daß in dem Platinchlorid die Verb. $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{O}$ enthalten sei, und daß das Anion PtCl_6O bei der Abscheidung in Platinchlorid und Sauerstoff zerfällt. An der Kathode erfolgt die Rk.: $2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{O} = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Die Platinchlorwasserstoffsäure, die hierbei entsteht, bedingt in einem späteren Stadium die Chlorauscheidung, sowie den Farbumschlag von dunkelrotbraun in dunkelorange u. die Zunahme der Leitfähigkeit. — Bei der Elektrolyse krümmt sich die Kathode dem Strom entgegen, u. die Krümmung nimmt auch noch nach Unterbrechung des Stroms zu. Wahrscheinlich bewirkt das Eindringen des elektrolytischen Wasserstoffs eine kleine Volumverminderung des Platinniederschlages. (WIEDEMANN's Ann. 63. 423—30. Charlottenburg.)

BODLÄNDER.

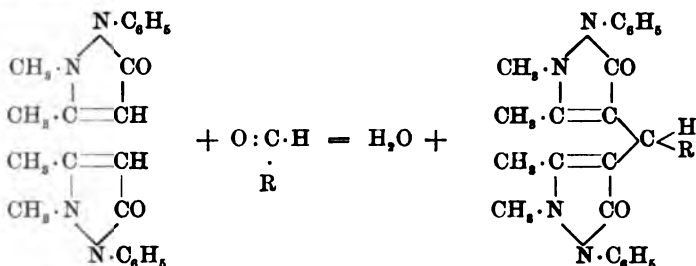
Organische Chemie.

V. Zunino, *Einwirkung von Kalilauge auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Alkoholen*. Läßt man Epichlorhydrin auf eine 10%ige Lsg. von KOH in einem A.

wirken, so entsteht der betreffende Dialkyläther des Glycerins. So werden bereitet *Glycerindiäthyläther*, Kp. 190—191°, D²¹. 0,920, dessen Molekulargewicht kryoskopisch bestimmt wird, ebenso der *Glycerindimethyläther*, Kp. 169°, D²¹. 0,915, ferner der *Glycerindipropyläther*, Kp. 215—217°, endlich der *Glycerindiäthyläther*, Kp. 225—227°, D²¹. 0,991, von REICHNER u. der *Glycerindisoamyläther*, Kp. 269—270°, D²¹. 0,912, von REBOUL. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 6. II. 348—50. 5/12. 1897.) FROMM.

Louis Simon, *Eine Farbenreaktion des gewöhnlichen Aldehyds*. Fügt man zu einer verd. Aldehydlsg. einige Tropfen einer wss. Trimethylaminlsg. und dann einige Tropfen einer verd., kaum gefärbten Nitroprussidnatriumlsg., so entwickelt sich allmählich eine blaue Färbung. Bei einer Lsg. von $\frac{1}{1000}$ ist die Färbung sehr intensiv, bei einer Lsg. von $\frac{1}{10000}$ ist sie noch gut sichtbar. Die Grenze scheint bei einer Verdünnung von $\frac{1}{25000}$ zu liegen. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde ist die Färbung wieder verschwunden. Diese Rk. scheint für den gewöhnlichen Aldehyd charakteristisch zu sein, da eine Reihe von Aldehyden und Ketonen sie nicht giebt. Zur Darlegung der Empfindlichkeit der Rk. beschreibt Vf. die Erscheinungen, welche bei Anwendung von Lsgg. des Aldehyds in Ä., A. und Aceton auftreten. Reines Aceton z. B. giebt mit dem Reagens eine rote Färbung. Aber dieselbe wird verdeckt durch die blaue Färbung des Aldehyds, wenn dieser in Mengen von 1 g im Liter Aceton enthalten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1105—7. [20/12.* 1897.]) HESSE.

G. Patein, *Über die Natur der Verbindungen des Antipyrins mit den Aldehyden*. KNORR hat eine Verb. des Antipyrins mit Formaldehyd beschrieben, welche sich durch Erhitzen der Komponenten und W. auf 120° unter Austritt von W. bildet, während von anderer Seite unter dem Namen *Formopyrin* eine Verb. angegeben wird, welche sich in der Kälte ohne Wasseraustritt bildet. Vf. findet, daß das Formopyrin lediglich die KNORR'sche Verb. mit einem Molekül Krystallw. darstellt. Vf. untersucht ferner die Verb. des Antipyrins mit anderen Aldehyden u. erhält analoge Verbb. mit Acetaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd und p-Oxybenzaldehyd durch einfaches Mischen der wss. Lsgg. u. Versetzen mit Salzs. nach folgender Gleichung:



welche als Diantipyrinmethan, Methyl-diantipyrinmethan etc. zu bezeichnen sind. Die Verbb. stellen zweisäurige Basen dar und geben noch die Eisenchloridrk. Chloral giebt keine entsprechende Verb. mit Antipyrin, sondern eine solche mit je einem Molekül beider Komponenten durch Anlagerung am Stickstoff. In den Aldehydverbb. hat das Antipyrin die Fähigkeit verloren, Chloral an Stickstoff anzulagern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 956—59. [6/12. 1897]; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 1022—24. 20/12. 1897.) POSNER.

Federico Millosevich, *Krystallographie einiger Pyrrodiazolderivate*. *Phenyl-1-methylpyrrodiazolon*, C₉H₈ON₂, trimetrische Krystalle, a : b : c = 0,90316 : 1 : 0,82879. — *Dimethyl-2-3-phenyl-1-pyrrodiazolon*, trimetrische Krystalle, a : b : c = 0,33373 : 1 : 1,16210. — *Methylphenylpyrrodiazolonoxyd*, (C₉H₈N₂)₂O, monokline Krystalle,

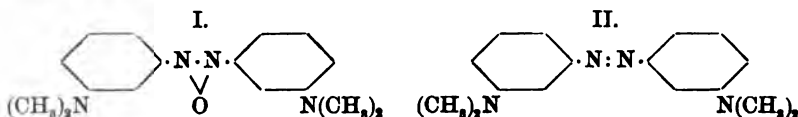
$a : b : c = 0,83455 : 1 : 0,45416$. — *Phenyl-1-chlor-5-pyrrodiäxol*, $C_6H_5ClN_3$, trimetr. Krystalle, $a : b : c = 1,83152 : 1 : 2,51395$. — *Phenyl-1-chlor-3-pyrrodiäxol*, trimetr. Krystalle, $a : b : c = 0,42 : 1 : 0,70$. — *Phenyl-1-methyl-3-chlor-5-pyrrodiäxol*, $C_9H_8ClN_3$, trimetr. Krystalle, $a : b : c = 1,46790 : 1 : 1,46414$. — *Phenyl-1-dichlor-3,5-pyrrodiäxol*, $C_6H_3Cl_2N_3$, trimetr. Krystalle, $a : b : c = 1,43792 : 1 : 1,46323$. — *Phenyl-1-methyl-3-pyrrodiäxoldiäthylat*, $C_9H_8N_3 \cdot C_2H_5J$, monokline Krystalle, $a : b : c = 1,90237 : 1 : 1,09972$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 6. II. 337—44. 5/12. 1897. Rom. Mineralog. Univ.-Inst.) FROMM.

L. Bouveault, *Anwendung der Friedel-Craft'schen Methode zur Darstellung aromatischer Ketone und Aldehyde*. Zur Arbeit von VERLEY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 906; C. 97. II. 1171) macht Vf. einige Bemerkungen. Der *Cymylglyoxylsäure-äthylester* hat nicht Kp_{11} . 130—132°, sondern Kp_{10} . 180°. Der Kp. bei gewöhnlichem Druck ist jedenfalls höher als 237°, vorausgesetzt, daß der Körper sich nicht vollständig zers. — Vf. teilt nicht die Ansicht von VERLEY (l. c.), daß die Anwendung des Vakuums bei der Darst. aromatischer Ketone vorteilhaft ist. Durch Einwirken von 1 Mol. Säurechlorid (tropfenweise) auf ein Gemenge von 1 Mol. KW-stoff oder Phenoläther mit 1 Mol. $AlCl_3$ in der Kälte und mäßiges Erwärmen zum Schluß wurden stets ca. 80%, beim Acetophenon >90% Ausbeute erhalten. Bei Anwendung von Phenoläthern findet manchmal Zers. derselben statt. Die Darst. von *Acetylveratrol*, welche nach neueren Angaben nicht erreicht worden ist, gelingt, wenn man in obiger Weise arbeitet, leicht. Das Acetylveratrol hat F. 49—50°, Kp_{10} . 205°. — ROUSSET hat nach dem Verf. des Vf.'s Naphtalinketone in guter Ausbeute gewonnen. Bei der Darst. von Acetylnaphtalin wurden aber nur 42% erhalten. Eine Wiederholung dieses Versuches im Vakuum würde zeigen, ob die Anwendung des Vakuums zu besseren Ausbeuten führt. — Die Darst. der Glyoxylsäureester nach VERLEY dürfte im allgemeinen nicht vorteilhafter sein, als die Methode des Vf.'s. Beim Cymol allerdings dürfte die VERLEY'sche Methode besser sein, weil die Acetylierung des Cymols vorteilhafter ist, als die Darst. des Cymylglyoxylsäureesters. Vf. nimmt aber an, daß die nach VERLEY dargestellten Glyoxyls. und Aldehyde durch im Kern bromierte Prodd. verunreinigt sind. Denn nach VERLEY riecht der Aldehyd aus Cymol unangenehm, während der nach dem Verf. des Vf.'s erhaltene Aldehyd angenehm gleichzeitig nach Cymol und nach Benzaldehyd riecht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 1020—22. 20/12. 1897.) HESSE.

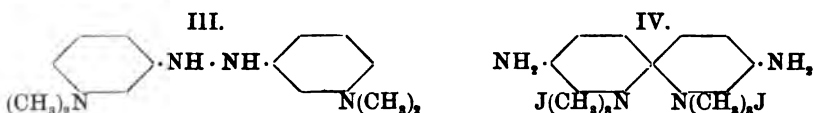
P. Monnet und J. Koetschet, *Die Sacchareine*. Vff. antworten auf die Prioritätsreklamation von SISLEY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 821; C. 97. II. 847), indem sie darauf hinweisen, daß sie ihre Erfindung bereits am 12/8. 1889 u. 16/4. 1895 in Lyon deponiert hätten. Die von SISLEY beschriebenen Farbstoffe sind ausserdem keine Saccharinderivate, obwohl Saccharin zum Ausgangsmaterial gedient hat. Denn durch konz. H_2SO_4 wird das Saccharin bereits unterhalb 100° in NH_3 und o-Sulfobenzoës. gespalten. SISLEY erhielt daher o-Sulfobenzoësäurederivate, während die von den Vff. dargestellten Prodd. vollkommen neue Derivate des Saccharins sind, welche durch die charakteristische Gruppe — SO_2NH — ausgezeichnet sind, die den SISLEY'schen Farbstoffen fehlt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 1030—31. 20/12. 1897.) HESSE.

E. Noelting u. E. Fourneaux, *Über die Reduktionsprodukte der nitrierten Dimethylaniline*. Bei der Nitrierung des Dimethylanilins entstehen das m- und das p-Nitroderivat. Das erstere ist leicht vom letzteren durch Kryst. aus A. zu trennen. Das p-Nitrodimehtylanilin dagegen ist nicht ohne Schwierigkeiten durch Krystallisationen aus A. und darauffolgende Extraktion mit Lg. zu reinigen. Das m-Nitrodimehtylanilin bildet das unbeständige Chlorhydrat $C_6H_9N_2O_2 \cdot HCl$, das saure Sulfat $C_6H_9N_2O_2 \cdot H_2SO_4$ und das Pikrat $C_6H_9N_2O_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$, wird durch alkoh.

KOH zu Azoxy- u. Azodimethylanilin, durch Zink in alkal.-alkoh. Lsg. in dieselben Verbb. oder Hydrazodimethylanilin und durch konz. Natriummethylat in *m*-Azoxydimethylanilin verwandelt. — Durch Erhitzen mit Natriummethylat auf 100° u. dann auf 125° wird das *m*-Nitrodimethylanilin in *m*-Azoxydimethylanilin (I.), orangefarbene Krystalle aus Bzl., Lg. oder A., F. 88–89°, unl. in W., übergeführt, welches mit SS. die farblosen, l. Salze: Chlorhydrat, $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2HCl$, Chloroplatinat, $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, saures Sulfat, $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2H_2SO_4$, Oxalat, $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2C_2H_2O_4$, Pikrat, $C_{16}H_{20}N_4O \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$, und Ferrocyanid, $C_{16}H_{20}N_4O \cdot H_4Fe(CN)_6$, bildet. Die Konstitution des Azoxydimethylanilins kann durch die im folgenden beschriebenen Synthesen bewiesen werden. *m*-Nitrilanilin wird durch Zinkstaub und NaOH in *m*-Azoxyanilin, gelbe Nadeln aus A., F. 150°, übergeführt. Das *m*-Azoxyanilin ist identisch mit der von HAARHAUS als Hydrazoanilin angesprochenen Verb., denn es

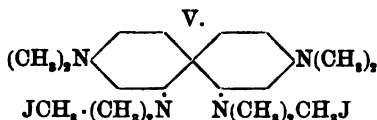


wird durch konz. H_2SO_4 in zwei isomere Oxyazoaniline übergeführt und kann ferner nach der Methode von SANDMEYER in das Dibromazoxybenzol von GABRIEL verwandelt werden. Das Bromhydrat des *m*-Azoxyanilins, $C_{11}H_{10}N_4O \cdot 2HBr$, wird nur durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° in das oben beschriebene *m*-Azoxydimethylanilin übergeführt. Außerdem entsteht sowohl aus dem Azoxyanilin als auch aus dem *m*-Azoxydimethylanilin durch Behandeln mit Jodmethyl dasselbe *m*-Azoxydimethylanilinjodmethylat, $C_{16}H_{20}N_4O(CH_3J)_2$, gelbe Krystalle aus W., F. 190°. Die Umlagerung des *m*-Azoxydimethylanilins mit konz. H_2SO_4 liefert nicht analysierte, sehr zers. Prodd. — Aus *m*-Nitrodimethylanilin, Zinkstaub u. NaOH in begrenzten Mengen erhält man *m*-Azodimethylanilin (II.), rote Nadeln aus A., Bzl. oder Lg., F. 118°, unl. in W., welches die orange gefärbten beständigen Salze: Chlorhydrat, $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$, Chloroplatinat, $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, Sulfat, $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2H_2SO_4 + 2H_2O$, Oxalat, $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2C_2H_2O_4$, Pikrat, $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3OH$, Ferrocyanid, $C_{16}H_{20}N_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$, bildet. Ein Konstitutionsbeweis, ähnlich dem oben angeführten, gelingt nicht; *m*-Azoanilin, orangegelbe Nadeln aus A., F. 144°, aus der Azoxyverb. durch Zink und alkoh. KOH dargestellt und identisch mit der von GRAEFF für Hydrazoanilin gehaltenen Verb., liefert nämlich bei den Methylierungsverss. violette Farbstoffe. Das *m*-Azodimethylanilinjodmethylat, $J(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N(C_6H_4 \cdot N \cdot CH_3)_2J$, orangegelbe Krystalle aus W., F. 190°, entsteht aus *m*-Azodimethylanilin u. Jodmethyl bei 100° im Rohr. — Wird *m*-Azodimethylanilin in sd. alkoh. Lsg. mit Natriumamalgam reduziert, so erhält man *m*-Hydrazodimethylanilin

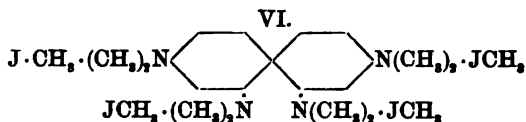


(III.), Nadeln aus Bzl. durch Lg. und aus Ä., F. 99–100°, unbeständig in feuchtem Zustande, welches durch Mineralss. in Benzidin-, Phenylin-, bezw. Semidinderivate umgelagert wird. — Sowohl durch Reduktion vom *m*-Azodimethylanilin mittels Zinn und HCl, als auch durch Behandlung von Hydrazodimethylanilin mit HCl erhält man Tetramethyldiamidobenzidin, $C_{16}H_{22}N_4$, welches über sein Chlorhydrat oder durch Krystallisationen aus A. und Bzl.-Lsg. gereinigt, bei 166° schm. und in verd. saurer Lsg. mit 1 Tropfen Nitrit eine charakteristische Violettfärbung und darauffolgende Farbenwandlung in Braun giebt. Analysiert werden die folgenden Salze: Chlorhydrat,

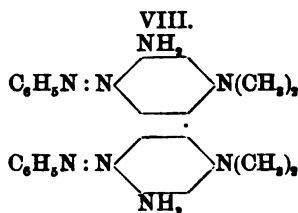
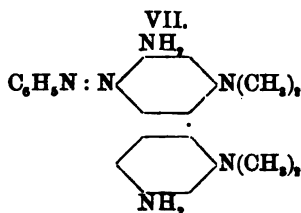
$C_{16}H_{12}N_4 \cdot 4HCl$, Bromhydrat, $C_{16}H_{12}N_4 \cdot 4HBr$, und Sulfat, $C_{16}H_{12}N_4 \cdot H_2SO_4$. Neben dem Benzidin entstehen noch Diphenylin- oder Semidinderivate, welche nicht rein darzustellen waren und nur in Gestalt des Chlorhydrates, $C_{16}H_{12}N_4 \cdot 4HCl + 4H_2O$,



isoliert wurden. Aus Tetramethyldiamidobenzidin und Jodmethyl entsteht schon in der Kälte *Tetramethyldiamidobenzidindijodmethylat* (IV.), Nadeln aus W., welches durch Erhitzen seines Bromhydrats mit Methylalkohol im Rohr auf 100° in *Oktomethyldiamidobenzidindijodmethylat* (V.), farblose Nadeln aus W., F. 190°, übergeht. Die letztgenannte Verb. nimmt durch Behandlung mit Jodmethyl und Soda weiter Jodmethyl auf und bildet so *Oktomethyldiamidobenzidintetrajodmethylat* (VI.), weisse



Nadeln aus W., F. 205°, wl. in W. Das *Oktomethyldiamidobenzidin* selbst konnte nur in geringen Mengen in Form von Nadeln aus A., F. 176—178°, durch Erhitzen von Tetramethyldiamidobenzidinbromhydratsulfat mit Methylalkohol dargesellt werden. — Das Tetramethyldiamidobenzidin kuppelt in Ggw. von Natriumacetat mit 1 Mol. Diazobenzolchlorid zu *Monophenylazotetramethyldiamidobenzidin* (VII.), orangefarbene Nadeln aus A. und aus Bzl. durch Lg., F. 220—221°, dagegen mit 2 Mol. Diazobenzolchlorid zu *Diphenyldisazotetramethyldiamidobenzidin* (VIII.), ähnlich der Monoazoverb., dessen Chlorplatinat, $C_{22}H_{20}N_8 \cdot 4HCl \cdot PtCl_4$, analysiert wird. Mit HCl-Nitrosodimethylanilin reagiert das Tetramethyldiamidobenzidin unter B. eines Triamins,

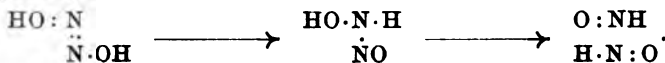


welches sich sehr leicht zum Azin oxydiert; die analogen Azine, welche sich von Tetramethyldiamidodiphenylin ableiten, färben ungleich den Benzidinderivaten ungebeizte Baumwolle nicht, eine Thatsache, welche Vff. als Stütze ihrer Diphenylinformel verwerten. — Durch partielle Reduktion des p-Nitrodimethylanilins entsteht in schlechter Ausbeute *p-Azoxydimethylanilin*, welches besser nach SCHRAUBE oder nach O. FISCHER und WACKER aus Nitrosodimethylanilin gewonnen wird. *p-Azodimethylanilin*, orangefarbene Nadeln mit stahlblauem Reflex, F. 265°, durch alkal. Reduktion der Azoxyverb. gewonnen, ist identisch mit den von O. FISCHER und WACKER, sowie von LIPPMANN u. LANGE und von NOELTING, KOHN u. BAUMANN auf anderen Wegen gewonnenen Produkten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2930—47. 13/12. [22/11.] 1897. Mülhausen i. E. Chemieschule.) FROMM.

A. Hantzsch und A. Sauer, *Über Isonitramine und deren Spaltung in untersalpेत्रige Säure*. (Vgl. die vorläufige Mitteilung Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2356;

C. 97. II. 1053.) HANTZSCH hat früher (LIEBIG's Ann. 292. 340; C. 96. II. 996) die Gründe angegeben, aus denen das *Nitramid*, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$, als Syndiazodihydrat, $\text{HO}\cdot\text{N}\cdot\text{HO}\cdot\text{N}$, anzusehen ist, während den zugehörigen primären *Nitraminen*, $\text{R}\cdot\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$, die tautomeren Formeln $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}$, oder $\text{R}\cdot(\text{NON})\text{OH}$ zukommen. Mit diesen isomer sind *untersalpetrige Säure* (Isonitramid), $\text{HON}:\text{NOH}$ (vgl. HANTZSCH und KAUFMANN, LIEBIG's Ann. 292. 317; C. 96. II. 995), u. die *Isonitramine* oder *Nitrosohydroxylamine*, $\text{R}\cdot\text{N}(\text{NO})\text{OH}$ oder $\text{R}\cdot(\text{NON})\cdot\text{OH}$. Es gelang nun den Vff., aus einem Nitrosohydroxylamin in glatter Rk. untersalpetrige S. zu gewinnen und dadurch zu beweisen, dafs, gleichgültig, ob man den sogen. Isonitraminen die Formel $\text{R}\cdot\text{N}<\overset{\text{NO}}{\text{OH}}$ (als Nitrosohydroxylaminen) oder $\text{R}\cdot\text{N}\leq\overset{\text{NOH}}{\text{O}}$ und $\text{R}\cdot\text{N}-\text{N}\cdot\text{OH}$ (als Oximen von

Nitrokörpern) zuerteilt, die sich bei der Spaltung ergebenden Atomgruppierungen $\text{H}\cdot\text{N}<\text{NO}$ und $\text{H}\cdot\text{N}-\overset{\text{O}}{\text{O}}$ nicht beständig sind, sondern in die in freiem Zustande einzig beständige Form $\text{H}\cdot\text{O}\cdot\text{N}\equiv$ umlagern. Aus der Formel der untersalpetrigen S. als Antidiazodihydrat kann man sodann unter Hinzuziehung analoger Rkk. bei dem Antidiazobenzolhydrat durch Wanderung der Wasserstoffatome schrittweise die tautomeren Nebenformen: Nitrosohydroxylamin (vgl. B. der untersalpetrigen S. aus Hydroxylamin und salpetriger S.) und 2 Mol. Salpetrigsäurealdehyd, $\text{H}\cdot\text{N}:\text{O}$ (vgl. das Nitrophenol), ableiten:



Die bisher bekannten *Nitrosohydroxylamine*, Nitrosobenzylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$, oder Nitrosophenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$, enthalten nicht abspaltbare Reste, können daher keine untersalpetrige S. liefern. — Die *Äther der Isonitrosamine*, $\text{R}_1\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{OR}_2$ ($\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}-$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2-$; $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2-$), sind widerstandsfähig gegen SS., sie spalten zwar durch Alkalien die sauren Gruppen leicht ab, zerfallen aber dabei sofort weiter in Benzaldehyd, N_2 und H_2O . — Einige *freie Isonitramine* zeigen die gesuchte Rk. Nitrosoxyurethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{NO})\text{OH}$, ist allerdings zu unbeständig; die eigentlichen Hydroxamss. u. die Benzsulphhydroxams. liefern überhaupt kein Nitrosoderivat, aber der *Dimethylnitrosoxyharnstoff*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$, zerfällt durch Alkali in Dimethylamin, CO_2 und untersalpetrige S.: $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_2\text{O}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

Dioxyharnstoff liefs sich aus COCl_2 und überschüssiges Hydroxylamin nicht gewinnen, es scheint immer nur die sehr unbeständige *Oxycarbaminsäure*, $\text{HO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$, oder die tautomere *Kohlenhydroxamsäure*, $\text{HO}\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{OH}$, zu entstehen, welche, mit salpetriger S. und dann mit NH_3 behandelt, in geringer Menge untersalpetrige S. liefert.

Experimenteller Teil. I. Äther der Nitrosamine von der Formel $\text{R}_1\text{N}(\text{NO})\cdot\text{OR}_2$ (Nitrosohydroxylaminäther). *Oxyurethanbenzyläther*, $\text{COOC}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{OC}_6\text{H}_4$, aus salzsaurem α -Benzylhydroxylamin durch Chlorkohlensäureester bei Ggw. von Na_2CO_3 und W. Weisse Tafeln aus A.; F. 31° ; ll. in Ä., zwl. in A., wl. in W. Liefert mit N_2O_5 bei 0° in äth. Lsg. *Nitrosooxyurethanbenzyläther*, $\text{COOC}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{OC}_6\text{H}_4$. Gelbes Öl; Kp_{760} 106° ohne Zers.; zwl. in W., ll. in Ä. Ist mit Wasserdampf nicht ohne Zers. flüchtig; wird von SS. bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; Alkalien spalten zu N_2 , CO_2 , A. und Benzaldehyd. — *Benzsulphhydroxamsäurebenzyläther*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{OC}_6\text{H}_4$, entsteht aus Benzolsulfochlorid

und α -Benzylhydroxylamin. Nadeln aus A.; F. 107°; wl. in A., zl. in Ä. Durch N_2O_5 entsteht bei 0° in äth. Lsg. *Nitrosobenzsulphhydroxamsäurebenzyläther* als gelbes, sehr zers. Öl, das nicht destillierbar ist u. durch Alkalien Stickstoff u. Benzaldehyd, aber keine untersalpetrige S. liefert.

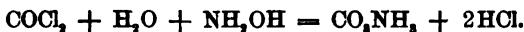
II. Freie Isonitramine, $R \cdot N_2O_3H$, u. deren Zersetzungsprodukte. Die Einw. von N_2O_5 auf *Oxyurethan* liefert ein gelbes Öl, wahrscheinlich das Nitrosooxyurethan; dies ist aber sehr zers. und wird durch NH_3 unter Entw. von N_2 u. Aldehydgeruch gespalten:



Acethydroxamsäure und *Benzhydroxamsäure* werden durch N_2O_5 unter B. von Essigs. und Benzoes. neben Hydroxylamin oder dessen Zersetzungsprodd. gespalten. *Benzsulphhydroxamsäure* giebt mit N_2O_5 ein Öl, das mit Alkalien keine untersalpetrige S. bildet. — Darst. von *Dimethylnitrosooxyharnstoff*. *Dimethylamidocarbonylchlorid*, $COCl \cdot N(CH_3)_2$, erhält man nach der GATTERMANN'schen Methode aus HCl -Dimethylamin und $COCl_2$. Farblose Fl.; Kp. 165°. Ist gegen W. und Alkalien in der Kälte ziemlich beständig. Reagiert mit Hydroxylamin bei Ggw. von Na_2CO_3 u. W. unter B. einer Lsg. von *Dimethyloxyharnstoff*; die Lsg. giebt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung, mit $Cu(CO_3 \cdot CH_3)_2$ einen grünen, schleimigen Nd., reduziert Silberlag.; die Substanz lässt sich jedoch nicht isolieren, weil sie in W. all. ist und nicht in Ä. übergeht, ferner beim Eindampfen sich zu verflüchtigen scheint u. durch SS. sofort zerstört wird; sie reagiert aber in gewünschter Weise mit N_2O_5 (siehe unten). — *Benzyläther des Dimethyloxyharnstoffs*, $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot OC_2H_5$, wird ebenso wie der Oxyharnstoff durch α -Benzylhydroxylamin gewonnen und geht leicht in Ä. über. Öl, das bei -15° noch nicht erstarrt; färbt nicht $FeCl_3$ u. reduziert nicht Silberlag. *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$. — *Dimethylnitrosooxyharnstoff*, $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot N_2O_3H$, wird aus der wss. Lsg. von Dimethyloxyharnstoff durch N_2O_5 bei 0° dargestellt und dann in Ä. aufgenommen. Gelbliches Öl; ist mit W. mischbar, in der Kälte sehr beständig auch gegen SS.; reagiert stark sauer. NH_3 u. Alkalien spalten bei 0° zu *untersalpetriger Säure*:

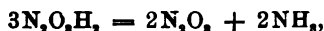


Diäthylamidocarbonylchlorid, $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot Cl$, ist, wie die Methylverbindung gewonnen, eine Fl., Kp. 186°, reagiert auch analog mit NH_4OH , u. das Prod. liefert mit N_2O_5 eine ölige Fl., die aber bei der Spaltung mit Alkalien keine untersalpetrige S. ergab. — Salzsaures Piperidin wird durch $COCl_2$ zers. ohne B. eines Harnstoffchlorids. — Die Einw. von $POCl_3$ auf Hydroxylamin verläuft auch bei Überschuss des letzteren anscheinend immer nur zwischen je einem Molekül unter B. der sehr unbeständigen *Kohlenhydroxamsäure* oder *Oxycarbaminsäure*, $C(OH)_2 : NOH$ oder $CO(OH)NH \cdot OH$ nach der Gleichung:



Die Lsg. ist gelb, giebt eine violette Eisenchloridrk. und ein sehr zers. grünes Kupfersalz. Auch die Salze zerfallen sehr leicht (vgl. Carbamins.); etwas beständiger ist die methylalkoh. Lsg. Diese lässt sich ohne Stickstoffentw. nitrosieren u. liefert bei der Spaltung mit NH_3 geringe Mengen untersalpetriger Säure.

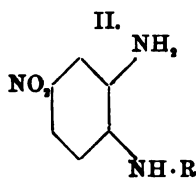
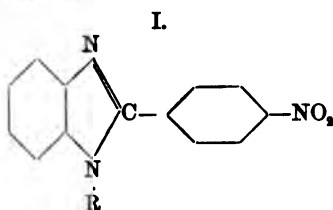
III. Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure. Das von HANTZSCH und KAUFMANN nachgewiesene Vorkommen von NH_3 unter den Zersetzungsprodd. der untersalpetrigen S. beruht nicht auf einem Zerfall nach der Gleichung:



sondern auf einer Verunreinigung des $Ag_2N_2O_5$ von seiner Reinigung durch Lösen in HN_3O und Füllen mit NH_3 her. — Untersalpetrige S. lässt sich durch Permanganat

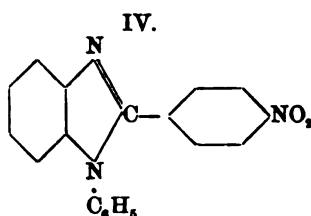
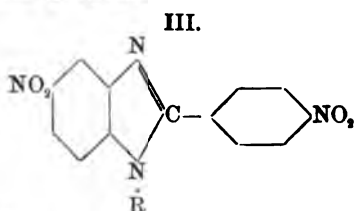
nicht quantitativ titrieren (vgl. THUM, Monatshefte f. Chemie 14. 307; C. 93. II. 318), sondern zerfällt immer zum Teil in N_2O und H_2O . — N_2O, H_2 entsteht aus freiem H_2O und N_2O_5 in methylalkoh. Lsg.; das Hydroxylamin wird nie vollständig umgesetzt und muß durch HgO zerstört werden. Noch reichlicher erhält man H_2N, O , aus Oxyharnstoff (gleiche Moleküle $KOCN$ und NH_4OCl wurden in A. zusammengebracht und die filtrierte Lsg. bei ca. 50° verdunstet) durch N_2O_5 in Methylalkohol. Vielleicht bildet sich dabei intermediär Nitrosooxyharnstoff, $CO(NH_2) \cdot N(NO)OH$. Harnstoff allein wird unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. (LIEBIG's Ann. 299. 67—99. 8/12. [13/10.] 1897. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) RASSOW.

F. Muttelet, *Einwirkung des p-Nitrobenzoylchlorids auf die monosubstituierten o-Diamine*. Ersetzt man bei der früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 865; C. 97. II. 973) beschriebenen Rk. das Benzoylchlorid durch p-Nitrobenzoylchlorid u. die nitrierten o-Diamine durch die Diamine selbst, so erhält man die isomeren Prodd. (Formel I.). Bei Einw. von p-Nitrobenzoylchlorid auf o-Diamine von der Formel II. entstehen dinitrierte Amidine von der Formel III.

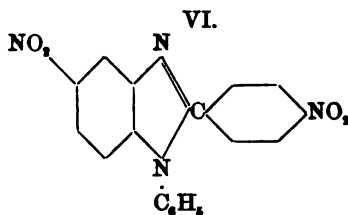
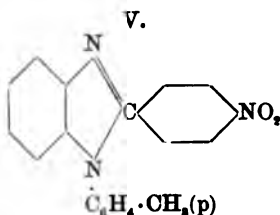


Im folgenden ist die Einw. von überschüssigem p-Nitrobenzoylchlorid in der Wärme auf o-Amidophenylanilin, o-Amidophenyl-p-toluidin, p-Nitro-o-amidophenylanilin und p-Nitro-o-amidophenyl-o-toluidin beschrieben.

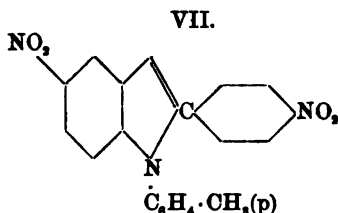
I. Darstellung der Nitroamidine: Ein Teil des o-Diamins wird mit 2 Tln. p-Nitrobenzoylchlorid auf 100° bis zum Aufhören der Entw. von HCl erhitzt. Die alsdann gelbgefärbte, feste M. wird allmählich bis auf $210-215^\circ$ (äußere Temperatur



des Ölbades) erhitzt, bis die neue Entw. von HCl aufhört. Der Kolben enthält dann im unteren Teile eine gelbbraune, feste M. und im oberen Teile ein Sublimat von p-Nitrobenzoesäure. Die feste M. wird pulverisiert, mit Sodalg. erwärmt und bis zur Neutralität ausgewaschen. Das bei 100° getrocknete Produkt wird dann aus einem passenden Lösungsmittel umkristallisiert.



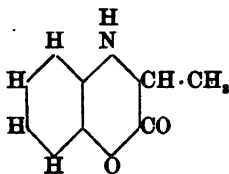
II. Eigenschaften der Nitroamidine. 1. *Mononitrophenylamidin* (IV.), aus o-Amidophenylanilin und p-Nitrobenzoylchlorid gewonnen, lange Nadeln (aus sd. A.), F. 174°. — 2. *Mononitro-p-tolylamidin* (V.), aus o-Amidophenyl-p-toluidin u. p-Nitrobenzoylchlorid, gelbe, glänzende Nadeln (aus sd. A.), F. 176°. — 3. *Dinitrophenyl-*



amidin (VI.), aus p-Nitro-o-amidophenylanilin und p-Nitrobenzoylchlorid, Krystallblättchen (aus sd. Bzl.), F. 195—205°, enthält 1 Mol. Krystallbzl. — 4. *Dinitro-p-tolylamidin* (VII.), aus p-Nitro-o-amidophenyl-o-toluidin, und p-Nitrobenzoylchlorid, gelbe Schuppen (aus sd. Bzl., F. 250°). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 1026—30. 20/12. 1897. Paris. Ecole municipale). HESSE.

P. Cazeneuve, *Über die Anwendung der Schiff'schen Reaktion auf einige substituierte Fuch sine*. Zur Forts. der früheren Unters. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 196; C. 97. I. 495) hat Vf. das *Tetraäthylmethylphenylrosanilinchlorhydrat* und die Monosulfonsäure der Base, und das *Diäthylidimethyldiphenylpararosanilinchlorhydrat* und die Disulfonsäure der Base auf ihre Rk. mit Aldehyden nach der Entfärbung mit SO_2 untersucht. Folgende Leg. dieser Farbstoffe wurde angefertigt: 200 ccm H_2O , 30 ccm der Fuchsinleg. $\frac{1}{1000}$, 20 ccm Natriumdisulfitleg. von 34° Bé., 3 ccm H_2SO_4 66° Bé. Die H_2SO_4 wurde nach Zusatz des Disulfits hinzugefügt. Diese Hexahepta- und oktosubstituierten Fuch sine werden durch die sich entwickelnde SO_2 sehr langsam entfärbt. Das *Diäthylidimethyldiphenylpararosanilin* giebt hierbei einen blauen Nd., die Sulfos. behält eine grünliche Färbung bei. In allen Fällen sind die Legg. keine Reagenzien auf Aldehyd. Eine schon beträchtliche Menge Formaldehyd, Acetaldehyd etc. ruft keine Färbung hervor. Durch einen grossen Überschuss von Aldehyd erscheint die blaue Farbe der Körper wieder. Eben sowenig wie das Fuchsin S geben diese Fuch sine die mit gewöhnlichem Fuchsin und einigen Homologen so empfindliche SCHIFF'sche Rk. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 998—99. 5/12. 1897.) HESSE.

C. A. Bischoff; *Studien über Verkettungen. XXIII. o- und p-Amidophenol*. α -Brompropionsäureäthylester giebt mit o-Amidophenol nicht das normale Verkettungsprod. $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)$, sondern dieses bildet unter Ring-



schlufs *Methylphenmorpholon* von nebenstehender Struktur. Die Hauptfraktion (Kp_{16} . 132—150°) des durch Erhitzen der Komponenten u. etwas Natriumsulfid auf 115—120° erhaltenen Prod. erstarrt. Grofse, farblose, rhombische, möglicherweise hemiädrische Krystalle aus Ä., F. 109—111°, wl. in k. W., CS_2 , Eg., verd. Minerals. und Alkalien, sowie k. und h. Lg., ll. in h. W., Eg., Minerals. und Alkalien, sowie in k. Ä., A., Bzl., Chlf. u. Aceton. Brombuttersäureester u. o-Amidophenol ergeben bei 140° das normale Produkt *o-Hydroxyanilinobuttersäureäthylester*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Krystalle aus Lg., F. 81°. Mit Bromisobuttersäureester verkettet sich o-Amidophenol nicht in normaler Weise, sondern es entsteht *Isobutyro-aminophenol*, u. zwar nicht von der Formel $(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, sondern

$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, da der Körper in k. Lauge unl. ist. Durch Krystallisieren aus Ä. oder Dest. (Kp. , 168—176°) gereinigt. Gemenge trikliner Tafeln und Säulen, F. 112—115°, unl. in k. W., verd. SS., Natronlauge und Ammoniak, wl. in Lg., l. in h. W., h. SS., A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton und Eg.

Mit p-Amidophenol ergeben die α -Bromfettsäureester die normalen Verbb.: *p-Hydroxyanilinopropionsäureäthylester*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$, farblose Kryställchen aus Lg., F. 86°, all. in k. Ä., A., Bzl., Chlf., Aceton u. Eg. — *p-Hydroxyanilinoätersäureäthylester*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$, glänzende, farblose, symmetrische Nadelchen aus A. u. Lg., F. 59,5°, ll. in k. Ä., A., Bzl., Chlf., Aceton u. Eg. — *p-Hydroxyanilinoisobuttersäureäthylester*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHC}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ oder $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Die Fraktion von Kp. , 258° erstarrt. Glänzende, schwach gelbliche Prismen aus A. und Lg., sowie einem Gemisch beider. F. 91—91,5°, ll. in k. Ä., A., Bzl., Chlf., Aceton und Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2926—30. 13/12. [27/11.] 1897. Riga. Chem. Lab. d. Polytechnik.) POSNER.

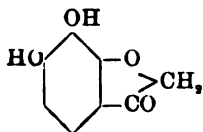
Ernst Täuber und Franz Walder, *Über Bismarckbraun II* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2111; C. 97. II. 850). Den von KÜCHLE (Inaug.-Diss. Heidelberg 1895) geführten Beweis dafür, daß *Phenylen-m-diazo-m-phenylendiamin* der Hauptbestandteil des Bismarckbrauns ist, betrachten Vff. für nicht einwandfrei und erbringen daher einen einwandfreien Beweis dadurch, daß sie die Synthese dieses Farbstoffs aus m-Bisdiazobenzolchlorid und m-Phenylendiamin in sodaalkalischer Lsg. ausführen. Bei dieser Synthese wird der krystallisierte Farbstoff mit allen seinen früher beschriebenen Eigenschaften gewonnen. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2899—2902. 13/12. [11/12.] 1897. Berlin. Technologisches Univ.-Institut.) FROMM.

Camille Matignon und Deligny, *Unterschiede zwischen der Nitrososubstitution am Kohlenstoff und derjenigen am Stickstoff*. Zum Vergleich dieser Substitutionen wurden die Verbrennungswärmen reiner Nitrosoverbb. und der zu Grunde liegenden Basen ermittelt: 1. *Diphenylnitrosamin*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NO}$, F. 66,8°, Verbrennungswärme für 1 g: 7740 cal., molekulare Verbrennungswärme: 1533 cal. (konst. Druck). — 2. *Nitrosophenylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 144,6°, Verbrennungswärme für 1 g: 7711,5 cal., molekulare Verbrennungswärme: 1527,4 cal. — 3. *p-Nitrosodimethylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, F. 87,8°, Verbrennungswärme für 1 g: 7493 cal., molekulare Verbrennungswärme 1124,3 cal. — 4. *Diphenylamin*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, F. 54,2°, Verbrennungswärme für 1 g: 9123,1 cal., molekulare Verbrennungswärme: 1542,6 cal. — 5. *Dimethylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, Verbrennungswärme: 1139,0 cal. — Aus dem Vergleich der Zahlen ergeben sich folgende Schlüsse: 1. Während die Verbrennungswärme sich bei der Einführung von NO in ein Molekül mit Bindung an C um ca. —15 cal. ändert, findet bei Stickstoffbindung eine Änderung um —9,8 cal. statt. 2. Die leichte Wanderung der NO-Gruppe vom N an den C wird so erklärlich. — 3. Vergleicht man die vorstehenden Resultate mit früher festgestellten Gesetzmäßigkeiten, so ergibt sich folgende Tabelle:

	CH_3	NO_2	NO
Bindung an C (12)	+155—156 cal.	—45 cal.	—15 cal.
„ „ N (14)	+163—165 „	—37 „	— 9,6 „
„ „ O (16)	+170 „	—13 „	

Die Änderungen finden also im gleichen Sinne für alle Substitutionen und im gleichen Sinne, wie das Atomgewicht des zur Bindung dienenden Elementes sich ändert, statt. Das Atomgewicht ist der wichtige Faktor der Änderung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1103—5. [20/12.* 1897.] Lille. Inst. f. Chemie.) HESSE.

R. Haller u. St. v. Kostanecki, Über das 3,4-Dioxy-cinnamylidencumaranon. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1184; C. 97. II. 119.) In den ungesättigten Ketonen $\text{RCO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}'$ fungiert die Gruppe $\text{O}:\text{C}:\text{C}$ als Chromophor neben der zweiten chromophoren Gruppe $\text{C}:\text{O}$. Die Auffassung der Gruppe $\text{C}:\text{C}$ als Chromophor erklärt vielfach die Erscheinungen, die bei ungesättigten Oxyketonen auftreten, und wird von Vfn. auch zur Erklärung der Farbenercheinungen bei den Chinonen herangezogen. In einer tabellarischen Zusammenstellung wird gezeigt, daß die aus Zimtaldehyd und Ketonen entstehenden Verbb. sowohl selbst, als auch deren Leg. in konz. H_2SO_4 stets tiefer (rot-orange) gefärbt sind, als die entsprechenden aus Benzaldehyd und Ketonen (farblos-gelb) erhaltenen Prodd. — Um nun einen beizen-



ziehenden Farbstoff darzustellen, welcher die chromophoren Gruppen $\text{CO}:\text{C}:\text{C}:\text{O}:\text{C}$ nebeneinander enthält, gehen Vff. vom 3,4-Dioxy-cumaranon (s. nebenstehende Formel) aus, welches, mit Zimtaldehyd in molekularen Mengen gemischt, durch tropfenweisen Zusatz von NaOH zur Rk. gebracht wird und so

3,4-Dioxy-cinnamylidencumaranon, $(\text{OH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{smallmatrix}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, bräun-

lichgelbe Nadeln oder Blättchen aus verd. A., l. in verd. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe, liefert. Diese Cinnamylidenverb. l. sich in Alkalien mit violetter Farbe, während die entsprechende Benzalverb. sich mit roter Farbe löst. Thonerdebeizen färben die Cinnamylidenverb. etwas röter an, als die Benzalverb. Das *Diacetyl-3,4-dioxy-*

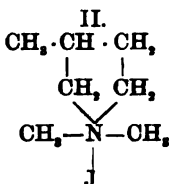
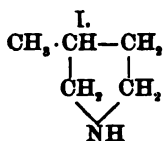
cinnamylidencumaranon, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{smallmatrix}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, gelbe Nadeln

aus verd. A., F. 176°, verwandelt sich durch die Einw. des Lichtes in eine hochschm., weiße Verb. Durch Jodäthyl in alkal.-alkoh. Leg. wird das Dioxy-cinnamylidencuma-

ranon in *3,4-Diäthoxy-cinnamylidencumaranon*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{smallmatrix}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot$

C_6H_5 , gelbe Nadeln aus verd. A., F. 123°, übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2947—52. 13/12. [1/12.] 1897. Bern. Univ.-Lab.) FROMM.

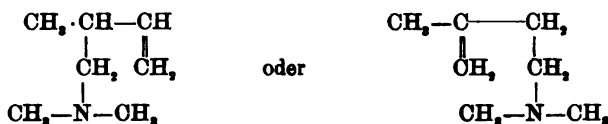
Wilhelm Euler, Über eine Synthese und die Konstitution des Isoprens. In ganz analoger Weise, wie CIAMICIAN und MAGNAGHI von dem Pyrrolidin zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, gelangten, stellt Vf. aus dem β -Methylpyrrolidin die entsprechende Verb., $\text{CH}_3:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$, das β -Methyl-divinyl dar, das sich als identisch mit dem Isopren erwies. Der Gang der Arbeit ist folgender: 20 g β -Methylpyrrolidin (I.), gel. in 40 g Methyl-A., werden mit 30 g KOH in 120 g Methyl-A. vers. und hierzu langsam 105 g Jodmethyl gegeben. Aus



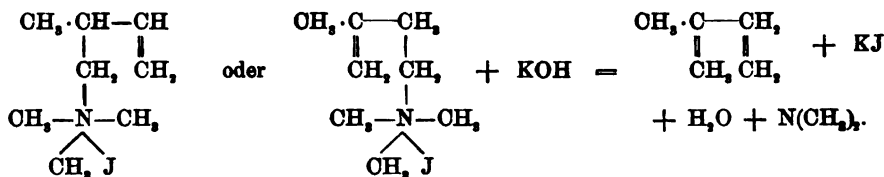
der vom Jodkalium und kleinen Mengen Tetramethylammonium-jodid abgesogenen Fl. erhält man nach dem Ablassen der basischen Nebenprodukte das β -Methyl-*v*-dimethylpyrrolidylammoniumjodid (II.). Dasselbe läßt sich aus der alkoh. Leg. durch

vorsichtigen Zusatz von Ä. in weißen, sternförmig gruppierten Krystallen gewinnen, die an feuchter Luft zerfließen. Destilliert man das Jodid aus einer Kupferretorte mit der 4—5-fachen Menge pulv. Kaliumhydrats und wenigen Tropfen W., so erhält man ein wasserhaltiges basisches Destillat. Die durch diese Aufspaltung erhaltene

Base muß analog den von LADENBURG am Dimethylpyrrolidylammoniumjodid gemachten Beobachtungen, einer der beiden Formeln:



entsprechen oder ein Gemisch beider darstellen, was für die weiteren Umsetzungen gleichgiltig ist. Die Base läßt sich aus der wss. Lsg. durch KOH abscheiden und siedet etwa bei 112—115°. Durch Zus. von Jodmethyl stellt man in methylalkoh. Lsg. das Jodmethylat dar, welches sich beim Verdunsten in Nadelchen abscheidet. Destilliert man nun dies Jodmethylat ebenso wie vorher mit festem Kalihydrat, so erhält man einen Kohlenwasserstoff vom Kp. 33—39°, dessen Konstitution als β -Methyldivinyl, $\text{CH}_3 = \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$, durch Anlagerung von 2 Mol. unterchloriger S. bewiesen wird, und der mit *Isopren* identisch ist, da beide Körper das gleiche Anlagerungsprod. geben. Letztere Verb. hat die Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$, u. wird aus PAe. in weißen, warzenförmig gruppierten Nadelchen vom F. 80—81° erhalten. Die B. des Kohlenwasserstoffes findet nach folgender Gleichung statt:



(Habilitationsschrift. Leipzig 14/12. 1897.)

POSENER.

William Henry Perkin und Jocelyn Field Thorpe, *Synthese von i-Camphoronsäure*. (Vorläufige Mitteilung nach Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 177. 72; C. 97. I. 813.) Durch Erhitzung von 50 g Dimethylacetessigester mit 50 g Bromessigester am Rückfluskühler auf 90—95° und allmählichen Zusatz von Zink in Mengen von 1 g wird der Äthylester der α - α - β -Trimethyl- β -hydroxyglutarsäure in einer Ausbeute von 20—25% dargestellt. Der Ester entsteht auch durch Kondensation von Acetessigester mit α -Bromisobuttersäureäthylester in Ggw. von Zink. Der Ester $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ist eine farblose Flüssigkeit von Kp₁₀₀. 160—170°. Bei der Synthese aus dem Bromisobuttersäureester ist die Ausbeute nur 8—10% der theoretischen; es entsteht hierbei als Nebenprod. eine bei 169° schm. in Nadeln krystallisierende Verb. der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Die durch Digestion mit verd. Salzs. aus dem Ester dargestellte freie α - α - β -Trimethyl- β -hydroxyglutarsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$, bildet farblose, gut ausgebildete Prismen, F. 128°, und ist in W. und den meisten Lösungsmitteln außer PAe l. Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf den Äthylester der S. entsteht α - α - β -Trimethyl- β -chlorglutarsäureester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, farbloses Öl, Kp₁₀₀. 139°. Auf analoge Weise entsteht durch Einw. von Phosphor-pentabromid der α - α - β -Trimethyl- β -bromglutarsäureester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, gelbliches Öl, Kp₁₀₀. 145°.

Die α - α - β -Trimethylglutarkonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, wurde durch Hydrolyse des Trimethylhydroxyglutarsäureester mit konz. Salzs., durch die Einw. von Diäthylanilin auf Trimethylbromglutarsäureesters und nachfolgende Verseifung des entstandenen Trimethylglutarkonsäureesters mit Salzs. oder durch die Einw. von Zinkstaub auf Trimethylchlorglutarsäureester in alkoh., mit HCl gesättigter Lsg.

dargestellt. Die S. ist wl. in k., ll. in sd. W. und krystallisiert beim Abkühlen in glänzenden Tafeln, F. 148°. In Natriumcarbonatlg. entfärbt die S. Kaliumperman-
ganat nur sehr langsam. Brom wirkt auch nur sehr langsam ein. Das Silbersalz $C_6H_{10}Ag_2O_4$ ist ein weißer Nd. Das Kupfersalz scheidet sich aus neutralen Legg. des Ammonsalses auf Zusatz von Kupferacetat als blauer krystallinischer, in W. wl. Nd. aus; aus ihm kann die S. leicht durch H_2S rein abgeschieden werden. Acetyl-
chlorid l. die S., ohne sie in ein Anhydrid zu verwandeln. Bei der langsam erfol-
genden Einw. von Brom auf die S. entsteht die α - α - β -Trimethyl- α_1 - β -dibromglutar-
säure, $OOOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2Br \cdot CHBr \cdot COOH$, F. 169°, unter Zers., ll. in Ä., A.,
Aceton und Essigäther, weniger l. in CS_2 und Chlf., fast unl. in Bzl. und PAe., wird
durch Kochen mit Silbernitratlg. leicht zers.

Bei dem Vers., Trimethylglutakons. durch Kochen mit Natrium in amylalkoh.
Leg. zu reduzieren, entstand kein Reduktionsprod., sondern das Anhydrid einer zwei-
basischen S. Dasselbe Anhydrid wurde auch bei sechstündiger Erhitzung von 50 g
Trimethylhydroxyglutarsäure mit 40 g Phosphorpentabromid in beträchtlicher Menge
erhalten. Die als *Isotrimethylglutakonstüroanhydrid* bezeichnete Verb., $C_6H_{10}O_5$, ist
unl. in k. W. u. krystallisiert aus ihren Legg. in h. W. unverändert aus, hat F. 107°,
ist unl. in k. verd. Natriumcarbonatlg., l. sich langsam in h. Leg., bildet aus einem
Gemisch von Bzl. und PAe. schöne glänzende Tafeln und ist in Essigsäureanhydrid
ohne Veränderung l. Versetzt man die Leg. des Anhydrids in Bzl. mit Anilin u. läßt
einige Tage stehen, so entsteht *Isotrimethylglutakonamilsäure*, $C_6H_{10} \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ < \\ COOH \end{smallmatrix}$,
farblose Nadeln, F. 138°, unter Zersetzung und B. von *Isotrimethylglutakonanih*,
 $C_6H_8 \begin{smallmatrix} CO \\ < \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$, lange, farblose Nadeln, F. 148°. Die *Isotrimethylglutakon-*
säure, $C_6H_{10}O_4$, entsteht, wenn man die Leg. des Anhydrids in h. überschüssiger
Kalilauge auf 0° abkühlt und mit Salzs. versetzt. Es entsteht eine wollige M. sehr
feiner Nadeln, die bei 133° unter Übergang in das Anhydrid schm. Man kann die
S. unverändert aus W. umkrystallisieren, wenn man die Leg. nicht kocht, da hierbei
das Anhydrid entstehen würde. Von den Salzen ist das Silbersalz, $C_6H_{10}Ag_2O_4$, ein
weißes, amorphes Nd.; das Barium-, Calcium- und Kupfersalz scheiden sich aus der
Leg. als wl. krystallinische Ndd. aus.

Zur Darst. der α - α - β -Trimethylglutarsäure, $COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$,
wurden 5 g Trimethylglutakons. in 200 ccm A. gel., die Leg. wurde am Rückfluß-
kühler gekocht und mit 20 g Natrium versetzt. Das Prod. wurde in W. gel., ein-
gedampft, angesäuert, mit Ä. extrahiert u. der Rückstand der äth. Leg. wurde von
neuem mit Natrium reduziert. Die S. hat F. 112°, ist all. in W. und organischen
Lösungsmitteln und wird durch Sättigung mit Chlorwasserstoff aus der wassr. Leg.
gefällt. Das Silbersalz, $C_6H_{10}Ag_2O_4$, ist ein weißes, wl. Nd., das Bleisalz fällt nicht
aus der k., sondern nur aus der sd. Leg. als schwerer, weißer Nd., auch das Merkuri-
salz fällt nur in der Hitze, das Merkursalz dagegen ist in der Kälte wl., in der
Wärme l. Das Anhydrid der α - α - β -Trimethylglutarsäure, $CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} OH, & CO \\ < & \\ C(CH_3)_2 & CO \end{smallmatrix} O$,
wurde durch längeres Erhitzen der S. bis zum Kp. und darauffolgende Dest. dar-
gestellt. Es krystallisiert aus PAe. in dünnen, farblosen Prismen, F. 39°, u. l. sich
in W. unter Rückbildung der S. Durch Zusatz von Anilin zu einer Leg. des An-
hydrids in Bzl. entsteht die α - α - β -Trimethylglutaronamilsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot$
 $CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, glänzende Tafeln, F. 155°, ll. in den meisten organischen
Lösungsmitteln, es gelingt nicht, die Anils. durch Erhitzung in das Anil über-
zuführen, da sie, schnell erhitzt, fast ohne Zers. destilliert. Zur Darst. des α - α - β -Tri-
methyl- β -cyanglutarsäureäthylesters, $COOC_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CN)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$,
wurden 22 g α - α - β -Trimethyl- β -chlorglutarsäureester im geschlossenen Rohr 6 Stdn.

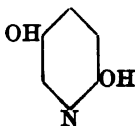
mit 10 g Cyankalium und etwas A. auf 150–160° erhitzt. Durch Aufnehmen mit W., Extraktion mit Ä., Trocknen der äth. Lsg. über Chlorcalcium und Dest. des Ä. wurde ein Öl von $K_{p_{100}}$ 170–180° erhalten, das ein Gemisch von Trimethylcyan-glutarsäureester und Trimethylglutakonsäureester ist. Durch Hydrolyse mit konz. HCl, während 16 Stdn. am Rückflußkühler, wurde die *i*-Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_8$, erhalten, F. 168°, deren Synthese der Hauptzweck der Unters. war. Die Identität der S. mit dem von ASCHAN aus Campher erhaltenen Prod. wurde durch die früher angegebenen Kriterien nachgewiesen. Durch Kochen mit Acetylchlorid wurde die Camphorons. in die *i*-Anhydrocamphoronsäure, $C_9H_{12}O_8$, verwandelt; sie beginnt bei 128–130° zu erweichen und schm. bei 136–137°. Durch Behandlung der Anhydrocamphorons. mit Anilin in Bzl. wurde die nämliche *i*-Camphoronanisäure, $C_{15}H_{18}NO_8$, dargestellt, die auch aus der S. aus Campher erhalten wurde; die Anils. bildet farblose Krystalle, F. 149°, unter Zers. (J. Chem. Soc. London 71. 1169–94. Dezember. 1897. Manchester. Owens College.)

BODLÄNDER.

L. Bouveault, *Über die Konstitution der Camphersäure*. Vf. leitet aus den über Campher, Camphers. etc. veröffentlichten Arbeiten eine Konstitutionsformel für die Camphers. ab. Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher (Chem.-Ztg. 21. 761; C. 97. II. 855) mitgeteilt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 990–98. 5/12. 1897.)

HESSE.

Richard Kudernatsch, *Über die direkte Einführung von Hydroxyl in das β -Oxyppyridin*. Es gelang Vf., durch Übertragung der Rk. von DIAMANT (Monatshefte für Chemie 16. 760; C. 95. II. 930) das β -Oxyppyridin durch Verschmelzen mit Ätznatron in ein Dioxypyridin, $C_6H_4N(OH)_2$, F. 248°, ll. in h. W., A.; swl. in Ä., unl. in Bzl., Lg., Chlf., zu verwandeln. Legg. dieses Dioxypyridins geben mit $FeCl_3$ intensiv blaue Rk., ammoniakalische Silberlsgg. werden schon in der Kälte reduziert, Salpeters. oxydiert das Dioxypyridin schließlich zu Oxalsäure. Salze: Chlorhydrat, $C_6H_4NO_2HCl + H_2O$, F. 106°, wasserfrei F. 154°, Platinsalz, $(C_6H_4NO_2HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, bei 130° sich zersetzend. — Einw. von Essigsäureanhydrid liefert ein sehr unbeständiges Acetyldioxypyridin, $C_6H_4NO_2(C_2H_5O)$, F. 156°, farblose Nadeln. Auf Grund seiner Verss. schreibt Vf. seinem Dioxypyridin folgende Konstitution zu:



und in Übereinstimmung mit dieser Formel gelang es ihm, durch Einw. geeigneter Oxydationsmittel ein Diketodihydropyridin (Pyridochinon), $C_6H_4NO_2$, fast unl. in A., Ä., Bzl., zl. in geschmolzenem Acetanilid, zu erhalten, das sich in seinem Verhalten gegen schweflige S., Natriumamalgam und Phenylhydrazin

als Chinon bestätigte. — Verss., höher hydroxylierte Prodd. zu gewinnen, lieferten amorphe, humöse Substanzen, die aus Mangel an Material nicht näher untersucht wurden. (Monatshefte für Chemie 18. 613–28. 30/11. [7/10.] 1897. I. Chem. Lab. Univ. Wien.)

ROTH.

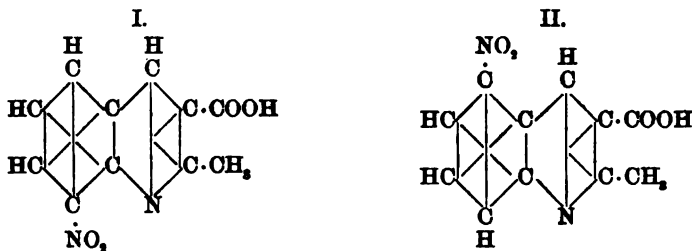
Andor Ferenczy, *Über das β -Acetacetylpyridyl*. Vf. gewinnt das β -Acetacetylpyridyl durch Kondensation des Nikotinsäureäthylesters mit Aceton, doch verläuft diese Reaktion minder glatt, als beim Picolinsäureester. Das β -Acetacetylpyridyl, $C_8H_8NCOCH_2COCH_3$, weiße Nadeln, F. 85°, $K_{p_{100}}$ 171°, ll. in Bzl., A., Ä., Aceton, giebt mit $FeCl_3$ als β -Diketon eine rote Rk., und ist gegen Alkalien weit weniger beständig als die entsprechende α -Verb. Salze des β -Acetacetylpyridyls. Chlorhydrat, $(C_8H_8NCOCH_2COCH_3)HCl$, F. 92°, Chloroplatinat, $(C_8H_8NO_2HCl)_2PtCl_4$, F. 173–175°, rötlichgelbe Krystalle, zwei Quecksilberverbindungen von den Formeln $(C_8H_8NO_2HCl)HgCl_2$, F. 123–125°, und $(C_8H_8NO_2)HgCl_2$, F. 107–110°; das Goldsalz liefs sich nicht isolieren; von Metallverbindungen beschreibt Vf. die Natriumverbindung, $C_8H_8NCOCH_2NaCOCH_3$, bei 240° sich zers. Einw. von Hydroxylamin auf

eine Leg. des β -Acetacetylpyridyls lieferte das *Dioxim*, $C_6H_5NCONHCH_2CNOHCH_2$, F. 79°, ll. in W., Einw. von Phenylhydrazin verläuft analog der beim α -Acetacetylpyridyl, die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig führt zu dem *Ketoalkohol*, $C_6H_5NCHOHCH_2COCH_3$, F. 115—117°, dessen Goldsalz, $C_6H_5NCHOHCH_2COCH_3 \cdot HCl \cdot AuCl_2$, F. 143—145°, Vf. analysierte. Die Dest. über Zinkstaub verlief ziemlich kompliziert, Vf. isolierte ein farbloses Öl, C_6H_5NO , Kp. 210—220°, in W. kaum l., dessen Goldsalz der Zus. $C_6H_5NOHCl \cdot AuCl_2$ entsprach. (Monatshefte f. Chemie 18. 673—85. 30/11. [7/10.] 1897. I. Chem. Lab. Univ. Wien.) ROTH.

Ad. Claus und E. Momberger, Zur Kenntnis der Chinaldin- β -carbonsäure. Nach den Verss. der Vff. gelingt es nicht, aus der Chinaldin- β -carbons. durch Oxydation zu der entsprechenden Dicarbons. zu gelangen, aus welcher letzteren Vff. die noch unbekannte Chinolin- β -carbons. durch CO_2 -Abspaltung zu erhalten hofften. Bei Gelegenheit dieser Verss. wurden folgende Derivate der Chinaldin- β -carbons. untersucht. Trägt man den Ester der S. nach und nach in das 4—5-fache Gewicht eines Gemisches gleicher Teile Salpeters. und Schwefels. ein und giesst nach einer Stunde in W., so scheidet sich die ortho-Nitroverb. aus, während aus dem Filtrat durch Ammoniak die ana-Nitroverb. fällt. Anstatt des Esters kann auch die Säure selbst nitriert werden. *o-Nitrochinaldin- β -carbonsäure* (I.). Durch Verseifen des Esters mit konz. Salzs. Man erhält beim Erkalten zunächst das Chlorhydrat, gelbe Nadeln, swl. in W., zers. sich bei 204°. Durch vorsichtigen Zusatz von Alkali erhält man die freie S. Glänzende, gelbliche Blättchen aus h. A., F. 196° unter Zers.; swl. in k. und h. W., wl. in k. A., zl. in h. A. Äthylester, $(NO_2)(CH_3)(CO_2C_2H_5) \cdot C_6H_4N$. Glasglänzende, schwach gelblich gefärbte, prismatische Säulen. F. 137°, unl. in k. W., wl. in h. W. und PAe., zl. in A., Ä., Bzl., Chlf. Bildet kein Jodmethylat. — Platindoppelsalz des Esters, $[(NO_2)(CH_3)(CO_2C_2H_5)C_6H_4NHCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber, krystallinischer Nd. Bräunt sich bei 175°, zers. sich bei 195°. Giebt bei 120° das Krystallwasser ab. Beim Erhitzen der S. im Rohr mit der 20-fachen Menge 10%ig. Schwefels. auf 150° spaltet sich CO_2 ab, und man erhält beim Ausäthern der alkal. gemachten Fl. *o-Nitrochinaldin*, $C_6H_4N(CH_3)(NO_2)$. Hellgelbe, kleine Nadeln. F. 137°.

o-Amidochinaldin- β -carbonsäureäthylester, $(NH_2)(CH_3)(CO_2C_2H_5)C_6H_4N$. Durch Reduktion der Nitroverb. mit Eisen und Essigs. Glasglänzende, wenig gefärbte, spröde Nadeln oder Säulchen aus verd. A., F. 99°, l. in h. W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., zl. in h. PAe. Platindoppelsalz, $[(NH_2)(CH_3)(CO_2C_2H_5) \cdot C_6H_4NHCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber Nd. Feine, gelbrote, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus sd. Salzs. Zers. sich bei 190°. Giebt bei 120° sein Krystallw. ab. Jodmethylat, $(NH_2)(CH_3)(CO_2C_2H_5)C_6H_4NCH_2J$. Bei 3—4-stünd. Erhitzen des Esters mit Jodmethyl im Rohr auf 70—80°. Feine, gelb bis rötlich gefärbte Nadeln, zl. in A., weniger in W. Zers. sich bei 170°. *o-Amidochinaldin- β -carbonsäure*. Durch Verseifen des Esters mit Salzs. (3—4 Stdn. bei 150°) oder durch Reduktion der Nitros. mit Zinnchlorür u. Salzs. Strohgelbe, feine, verfilzte Nadelchen oder glasglänzende Säulchen aus A., F. 230° unter Zers. Bei 220° Bräunung, unl. in W. und PAe., ll. in A., wl. in Bzl., swl. in Chlf. Silbersalz, $(NH_2)(CH_3)(COOAg)C_6H_4N$. Dicker, weißer Nd., unl. in W. und sehr lichtbeständig. *o-Chlorchinaldin- β -carbonsäureester*, $(Cl)(CH_3)(CO_2C_2H_5)C_6H_4N$. Aus der Amidoverb. durch Diazotierung u. Umsetzung mit Kupferchlorür. Glänzende, kaum gefärbte Blättchen aus A. F. 92°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in k. und h. W., unl. in k., l. in h. PAe. Platindoppelsalz, $[(Cl)(CH_3)(CO_2C_2H_5)C_6H_4NHCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbes, schweres Pulver. Färbt sich bei 190° dunkel und zers. sich bei 205°. *o-Chlorchinaldin- β -carbonsäure*, $(Cl)(CH_3)(COOH)C_6H_4N$. Durch Verseifen des Esters mit konz. Salzs. (2—3 Stdn. auf dem Wasserbad). Fällt beim Neutralisieren der Salzs. als gelber Nd. Kleine, gelbe Nadelchen aus verd. A. F. 216°, unl. in k. W., wl. in Ä., Bzl., Chlf., all. in A.

ana-Nitrochinaldin- β -carbonsäure (II). Entsteht aus dem Äthylester durch Verseifung mit Salzs. und vorsichtiges Neutralisieren der Lsg. Gelbe, feste, glänzende Nadeln aus A., F. 236°, unl. in k. und h. W. Chlorhydrat, $(\text{NO}_2)(\text{CH}_2)(\text{COOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$. Krystallisiert aus der salzsauren Fl. in schönen, gelbroten, säulenförmigen Krystallen. F. 215° unter Zers. Äthylester, $(\text{NO}_2)(\text{CH}_2)(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}$. Entsteht bei der vorher beschriebenen Nitrierung des Chinaldincarbon säureesters neben der Orthoverb. und findet sich im Filtrat von der letzteren. Glänzende,



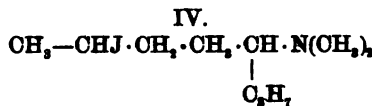
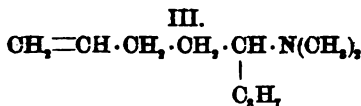
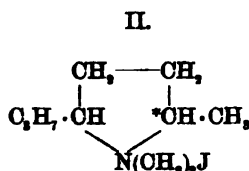
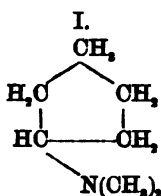
feine, schwach gelbe Nadelchen. F. 126°, unl. in k. W., wl. in h. W. und PAe., ll. in A., Bzl., Ä. u. Chlf. Bildet kein Jodmethylat. Platindoppelsalz des Esters, $[(\text{NO}_2)(\text{CH}_2)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Feine, rötliche Nadelchen aus h. Salzs., zers. sich bei 232°. *ana-Amidochinaldin- β -carbonsäure*, $(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)(\text{COOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}$. Durch Verseifen des Esters. Orangegelbes, aus glänzenden Blättchen bestehendes Krystallpulver. F. 275° unter Zers., bräunt sich bei 260°, ll. in A., wl. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in PAe. und W. Äthylester, $(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}$. Durch Reduktion der Nitroverb. mit Eisenpulver u. Essigs. Glänzende, lange, kaum gefärbte Nadeln aus A., F. 110°. Platindoppelsalz des Esters, $[(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Schöne, rote Nadeln aus Salzs., zers. sich bei 224° nach vorheriger Bräunung. Jodmethylat des Esters, $(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{J})$. Rote Nadeln. F. 198–200° unter Zers.

Zum Schluß giebt Vf. noch an, daß man das *Chinaldin- β -carbonsäureamid* durch 6–8 Wochen langes Stehen des Esters mit konz. Ammoniak erhalten kann. (J. pr. Chem. 56. 373–89. 4/12. 1897. Freiburg. Lab. d. Univ.) POSNER.

Ad. Claus u. H. Howitz, Notiz über Bromierung des o-Äthoxychinolins. Löst man o-Äthoxychinolin in der 10fachen Menge Eg., giebt ein Mol. Brom hinzu und kocht einige Stunden, so tritt Entfärbung u. Entw. von HBr auf. Beim Verdünnen fällt dann *m-ana-Dibrom-o-oxychinolin* (F. 196°) aus. Versetzt man das Filtrat hiervon mit Natriumacetat, so erhält man nach längerem Stehen büschelförmig vereinigte Nadelchen. Dieselben sind *ana-Brom-o-äthoxychinolin*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})^2\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})^2\text{N}$. Lange, feine, glänzende Nadeln, die an der Luft matt werden, aus verd. A., oder größere tafelförmige Krystalle aus Bzl. F. 55°. Platindoppelsalz, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Gelbroter krystallinischer Nd. F. 218–220°, unter Schäumen. Bei 100° wird das Krystallw. abgegeben. *o-Äthoxychinolinhydrobromatdibromid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$. Aus Äthoxychinolinbromhydrat u. Brom in Chlf.-Lsg. Rotes Öl, das zu warzenförmigen Krystallaggregaten erstarrt. F. 75–80°. Löst sich beim Erwärmen in W. fast völlig auf. Aus der wss. Lsg. fällt Natriumacetat, das oben beschriebene Bromäthoxychinolin. Beim Erhitzen im Rohr auf 200° erhält man o-Oxychinolin und Dibrom-o-oxychinolin. (J. pr. Chem. 56. 390–92. 4/12. 1897. Freiburg. Lab. der Univ.) POSNER.

M. Mugdan, Über das Dimethyleconin. Die in der früheren Arbeit (vgl. LADENBURG, MUGDAN und BRYOSTOVICZ, LIEBIG'S ANN. 279. 344; C. 94. II. 477) auf-

gestellten Formeln für Dimethylconiin und Dimethylpiperolin haben sich als hin-
fänglich ergeben. Die Unterss. des Vf.'s haben gezeigt, daß beim Coniin die Spaltung
der Aminoniumbase bei der Dest. nicht so einfach verläuft, wie man bisher annahm.
Das *Dimethylpentamethenylamin* (I.) mußte ähnliche Eigenschaften besitzen, es addierte
aber nicht J und Halogenwasserstoff im Kohlenstoffkern u. erwies sich als charak-
teristisch verschieden von Dimethylconiin. Auch zeigte es sich, daß das durch Dest.
von Dimethylconiumoxydhydrat erhaltene *Dimethyleconiin* ein Gemenge ist, welches
Methyleconiin enthält. Der Nachweis desselben erfolgte durch Studium der Einw.
von HJ auf Dimethylconiin (siehe unten). Bei Einw. von Alkali auf die bei diesem
Verf. erhaltenen Jodbasen entstehen Ammoniumjodide, von denen eines jedenfalls
optisch stark aktiv ist. Das as-Kohlenstoffatom ist also beim Aufspalten des Coniin-
ringes erhalten geblieben. Die beiden Ammoniumjodide werden durch Krystallisation
getrennt. Das aktive Jodid hat die Formel II. und ist aus der aktiven Base von
der Formel III. und der Hydrojodbase von der Formel IV. entstanden.



Bei der Einw. von HJ war auch eine Hydrojodbase zu erwarten, welche das J
in Stellung 6 zum N enthält, und welche mit Alkali nicht in Dimethylconiumjodid
übergeht. Diese Jodbase wurde auch isoliert und der Reduktion mit Eg. und Zn
unterworfen. Hierbei entstand eine gesättigte Base, das *Dihydrodimethyleconiin*.
Dieses enthielt etwas Methyleconiin und war ein Gemenge von zwei Basen, von denen
die eine mit *Dimethylnormaloktylamin* identisch war, welches zum Vergleich syn-
thetisch dargestellt wurde. Aus diesen Resultaten ergibt es sich auch, daß das *Di-
methyleconiin* ein Gemenge der beiden Basen: $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$, u.

$\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ ist. Der Ort der doppelten Bin-
dung in der letzten Formel ist nicht ganz sicher. — Die Spaltung des Dimethyl-
coniumhydroxyds erfolgt also nach drei Richtungen: 1. in Methyleconiin und Methyl-
alkohol (untergeordnet), 2. Aufspaltung zwischen N u. α -Kohlenstoff, 3. Aufspaltung
zwischen N und α_1 -Kohlenstoff auf der anderen Ringseite unter B. einer Äthyl-
bindung. — Der mögliche Widerspruch gegen die Theorie vom asymmetrischen C-
Atom, welcher eventuell aus der optischen Aktivität des Dimethyleconiins hergeleitet
werden könnte, ist also beseitigt.

Experimenteller Teil. *Verhalten des Pentamethenylamins und des Dimethyl-
pentamethenylamins.* Aus Adipinketon (vgl. WISLICIENUS und HENTSCHEL, LIEBIG'S
Ann. 275. 318; C. 93. II. 322) wurde das Oxim u. daraus das Pentamethenylamin
durch Reduktion mit Na u. A. dargestellt. Durch Behandeln von 1 Mol. der Base
mit 2 Mol. methylalkoholischem KOH u. Versetzen mit 4 Mol. CH_3J in der Kälte.
Erschöpfen des Verdampfungsrückstandes mit Chlf. wurde ein nicht mit NaOH zers.
Ammoniumjodid, weiße Krystalle, F. 250—260°, erhalten. Das durch Einw. von
AgCl auf das Jodid erhaltene Chlorid, eine zerfließliche M., wird getrocknet u. bei

330° destilliert, wobei eine farblose Base übergeht. Durch Überführen in Chlorhydrat, Reinigen desselben und Zersetzen mit KOH wird das *Dimethylpentamethenylamin*, Kp. 133,5–135°, wl. in W., erhalten. — Chlorhydrat, farblose, sehr hygroskopische Blättchen. — *Pentamethenylaminchlorhydrat* fand Vf. im Gegensatz zu den Angaben von WISLICIENUS als nicht hygroskopisch.

Alkoh. Legg. der methylierten und der nichtmethylierten Base werden durch alkoh. Jodlag. gefärbt, die Färbung verschwindet erst nach einigen Minuten, während Dimethylconiin auf Jodlag. momentan entfärbend einwirkt. — Pentamethenylaminchlorhydrat absorbiert weder HCl, noch HJ. Das Dimethylpentamethenylaminchlorhydrat absorbiert dagegen bei gewöhnlicher Temperatur HCl unter Zerfließen. Eine Anlagerung an den Kern findet aber nicht statt, da das gesamte Cl mit AgNO₃ sofort ausgefällt wird. — Das Goldsalz des Dimethylpentamethenylamins wird beim Kochen der Leg. nicht zers., während die Au-Salze des Dimethylpiperidins, -piperkolins und -coniins leicht zers. sind.

Dimethylconiin und Jodwasserstoff. Das aus Coniin dargestellte Dimethylconiumjodid hat F. 186–188°. — *Dimethylconiin* zeigt einen Drehungswinkel von 5,5°, während früher 13,47° gefunden wurde. — Der bei der Spaltung entstehende Methylalkohol (vgl. oben) wurde in der wss. Schicht der Dest. mittels Benzoylchlorid nachgewiesen. — Vf. beschreibt eingehender die Einw. des HJ auf Dimethylconiin und die Isolierung des *Methylconiins*, Kp. 181–187°, Drehungswinkel: +42,2°. — Ammoniumjodid, F. 186–187°. Die Base war also partiell racemisiertes Methylconiin. — Die Umwandlungsprodd. der Hydrojodbasen (vgl. oben) geben bei der Umkristallisation das *aktive Ammoniumjodid*, C₁₀H₁₇NJ (Formel II.), kurze Prismen, F. 220°, Drehung in 10%ig. Leg.: 5,2°, schwerer l. in einem Gemenge von Essigester und A., als das niedriger schm. *Ammoniumjodid*, Nadeln, F. 151–152°, Drehung in 10%ig. Leg.: 0,36°. Beide Jodide lassen sich nicht ineinander und nicht in das isomere Dimethylconiumjodid umwandeln. — *Dihydrodimethylconiin* wird durch Lösen des Einwirkungsprod. von HJ auf Dimethylconiin in Eg. u. Versetzen mit Zn in der Kälte und darauffolgendes Kochen dargestellt, ist eine wie Dimethylconiin riechende Base, Kp. 184–186°, D₄¹⁴. 0,7795, D₂₀⁴. 0,7895, optische Drehung: 3,6°, n_D(14°) = 1,4288, addiert weder J, noch Halogenwasserstoff, entfärbt sehr langsam KMnO₄. — Au-Salz, l. in h. W., ist beständig. — Pt-Salz, F. 117°. — Das Dihydrodimethylconiin addiert CH₃J unter B. eines Jodids vom F. 139–141° und eines Jodids, F. 190°.

Synthese des Trimethyloktylammoniumjodids. Oktylallylalkohol aus Heracleum, Kp. 188–192°, wird in das Jodid, Kp. 215–220°, verwandelt, dieses durch Erhitzen mit der berechneten Menge Phtalimidkalium in *Dimethyloktylphtalimid*, F. 48–49°, Kp.₁₀. 216°, übergeführt und dieses durch dreistündiges Erhitzen mit HCl zerlegt. Das so erhaltene *Dimethyloktylamin* hat Kp.₁₀. 175–177°, ist inaktiv, zieht CO₂ aus der Luft an, giebt mit H₂O ein gallertartiges Hydrat. — Pt-Salz, gelbe Blättchen, zers. gegen 200°, ll. in k. A., wl. in k. A. und W. — Das durch Einw. von CH₃J entstehende *Trimethyloktylammoniumjodid* hat F. 139–141°, wie Dihydrotrimethylconiumjodid. Desgleichen haben die Pt-Salze der Chloride der beiden Verbb. denselben F. 230–240°. — Au-Salz des Trimethyloktylammoniumjodids F. 91–93°. (LIEBIG's Ann. 298. 131–47. 4/12. [17/9.] 1897. Breslau. Chem. Inst.) HESSE.

K. Morishima, *Chemische und pharmakologische Untersuchungen über die Alkaloide der Lycoris radiata Herb.* Die *Lycoris radiata* Herb. (s. *Nerine japonica* Miq.) hat eine eiförmige, ca. 3 cm dicke und 4 cm hohe Zwiebel. Die Blüten bilden im Herbste auf langen, blattlosen Schaften schöne rote Dolden. Die Pflanze gilt als giftig und wird hin und wieder als Brechmittel verwendet. Es ließen sich aus der Pflanze zwei Alkaloide isolieren, das *Lycorin* u. das *Sekisanin*. — I. Darstellung der Alkaloide. Die von ihren schwarzen Schalen befreiten, zerkleinerten und an

der Luft getrockneten Zwiebeln werden durch wochenlanges Stehen unter 80%ig. A. bei Zimmertemperatur extrahiert. Der Rückstand der alkoh. Extrakte wird zur Entfernung der Kohlehydrate mit Kalkmilch und A. geschüttelt. Das Filtrat wird nach Ansäuern mit Essigs. unter Wasserzusatz auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird mit Kalkmilch alkal. gemacht und mit Essigester ausgezogen. Die erhaltene Lsg. in Essigester wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt, aus diesem nach Verjagen des Essigesters durch Natriumcarbonat das Lycorin als wenig gefärbter krystallinischer Nd. gefällt. Zur Reinigung wird das Lycorin wiederholt in S. gel. und mit Natriumcarbonat gefällt und schließlicly aus verd. A. umkrystallisiert. Es bildet farblose, ziemlich große, polyëdrische Krystalle ohne Krystallwasser, färbt sich bei 235° gelb und zers. sich bei 250° völlig. Es ist swl. in W., Ä., A., Chlf., ll. in SS. Diese Legg. geben die Fällungsrrk. der Alkaloide. Das Platinsalz, F. 210°. Das Lycorin wird von konz. Schwefels. farblos gel.; die Lsg. wird bald ockerrot. Molybdänsaures Natrium und konz. Schwefels. färbt schmutzigrün, dann blau. Kaliumpermanganat, in konz. Schwefels. gel., färbt gelb, violett und wieder gelb. Konz. Salpeters. l. es bräunlichgelb. Von den Salzen wurde nur das Chlorhydrat krystallisiert in feinen Nadeln erhalten, F. 208°. Dem Lycorin kommt die Formel $C_{22}H_{33}N_2O_8$, dem Chlorhydrat die Formel $C_{22}H_{33}N_2O_8 \cdot 2HCl + 2H_2O$ zu. — Das Sekisanin wird durch Ausschütteln der Mutterlaugen des Lycorins durch Ä. erhalten. Der ölige Ätherrückstand wird in A. gel., aus welcher Lsg. das Sekisanin beim Stehen auskrystallisiert. Es krystallisiert aus verd. A. in farblosen, langen, vierseitigen Säulen, F. ca. 200°. Swl. in W., Ä., Chlf., Bzl., zll. in A., ll. in SS. Es wird von allen Alkaloidreagenzien gefällt, konz. Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, konz. Schwefels. u. molybdänsaures Natrium färbt es hellgelb, konz. Schwefels. und Kaliumpermanganat färbt es rötlich, dann violett und schließlicly gelb, konz. Salpeters. gelb. Es besitzt wahrscheinlich die Zus. $C_{22}H_{33}N_2O_8$. Platinsalz, F. 194°.

2. Pharmakologische Wirkungen des Lycorins. Das Lycorin wirkt bei Hunden und Katzen zunächst brechenenerregend, dann bewirkt es Durchfälle und schließlicly den Tod unter gleichzeitiger Lähmung des Zentralnervensystems. Die Sektion ergibt Hyperämie und Echylosen an der Magen- und Darmschleimhaut, an der Lungenpleura und im Endocardium. Bei Fröschen führt es durch Lähmung der Herzmuskulatur Stillstand des Herzens herbei. Es ist zu der Gruppe des Emetins zu rechnen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 221—40. 9/12. 1897. Straßburg. Lab. f. exper. Pharm.)

SIEGFRIED.

Ad. Claus und D. Kassner, *Über die Alkylate des Papaverins*. Bei der Fortsetzung der Verss. zur Isolierung beider Arten von Ammoniumbasen, sowohl der *Alkyliiden* ($R:N:CHR'$), als der *Alkyloxydhydratbasen* ($R:N(OH) \cdot CH_2R'$) aus Papaverinalkylaten (vgl. CLAUS, J. pr. Chem. [2] 47. 325; C. 93. II. 55), zeigte sich, daß die verschiedenen Alkyle besonders in Rücksicht auf die Beständigkeit der Ammoniumoxydhydrate sehr verschieden reagieren, ferner daß es gelingt, aus den Legg. der Alkyliidenbasen in wss. Ä. die Ammoniumhydroxyde durch trocknen Ä. zu fällen, u. endlich, daß die Alkylenbasen im stande sind, A. statt W. zu addieren unter B. von Äthoxy-Alkylaten ($R:N(OR'') \cdot CHR'$), die sich ebenfalls durch Ä. fällen lassen, neutral reagieren und durch Alkali zersetzt wurden. — Die *Papaverinäthyliden-* und *Methylenbasen* sind gelbe bis rote Öle; die durch Ausschütteln der ätherischen Lsg. mit W. gewonnenen Ammoniumhydroxyde lassen sich aus der farblosen Lsg. nicht unzersetzt durch Eindunsten gewinnen, sondern zerfallen unter Bildung der öligen Alkylenbasen.

Benzylidenpapaverinium, $C_{30}H_{31}O_4:N:CH \cdot C_6H_5$, aus Papaverinchlorbenzylat durch NaOH als gelber Nd. gewonnen; goldgelbe Blättchen aus h. A.; F. 130°; wl. in W.; mäßig l. in Ä. Salzs. löst zu Papaverinchlorbenzylat. Durch W. entsteht

eine alkal. reagierende Lag. von *Papaverinbenzylhydroxyd*, $C_{20}H_{21}O_4 : N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aber nur in sehr geringer Menge; wurde auch in Form kleiner, farbloser Blättchen aus der feuchten Ä.-Lsg. der Benzylidenbase durch trockenen Ä. abgeschieden. Benzylidenpapaverinium oxydiert sich an feuchter Luft besonders beim Verdunsten des Ä. zu einer indifferenten Verbindung, $C_{14}H_{15}NO_3$ (?); lange, farblose, seidenglänzende Nadeln aus verd. A.; F. 165°. (Wahrscheinlich identisch mit dem *Benzylpapaveriniumoxyd* von STRANSKY (Monatshefte f. Chemie 9. 756; C. 88. 1466) und dem *Benzylpapaveraldinammoniumhydroxyd* von GOLDSCHMIED (Monatshefte f. Chemie 9. 333; C. 88. 1008). Unl. in verd. SS.

Papaverinbrom-n-propylat, $C_{20}H_{21}O_4 : N(Br) \cdot CH_2 \cdot OH \cdot CH_2$ (bernsteingelbe, prismatische Krystalle aus verd. A.), liefert mit konz. NaOH einen gelben, klumpigen Nd., mit verd. Lange eine gelbe Lag. von *Propylidenpapaverinium*, $C_{20}H_{21}O_4 : N : CH \cdot CH_2 \cdot OH_2$; gelbes Öl. Addiert in alkoh. Lag. bei Zusatz von W. in der Wärme Alkohol zum Äthylalkoholat, in äth. Lag. Wasser zum Hydroxyd, und in trockenem Zustand HCl zum Chlorpropylat. *Papaverinpropylhydroxyd*, $C_{20}H_{21}O_4 : N(OH) \cdot OH \cdot CH_2$, aus der feuchten Ä.-Lsg. der Alkylidenbase durch trockenen Ä. abgeschieden; unl. in Ä.; ll. in W. mit stark alkal. Rk. Spaltet leicht W. ab, besonders durch Einw. von NaOH; liefert auf A. das Alkoholat und mit HCl das Chlorpropylat.

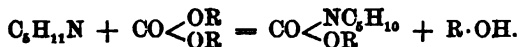
Papaverinäthoxypropylat (*Papaverinpropyloxydalkoholat*, *Propylpapaverinium-äthylalkoholat*), $C_{20}H_{21}O_4 : N(OC_2H_5) \cdot C_2H_5$. B. aus der Propylidenbase oder dem Hydroxyd durch wss. A. oder dem Sulfatpropylat durch $Pb(OH)_2$ in alkoh. Lag. Kleine, glänzende Nadelchen; F. 137°; zl. in A. und W. mit neutraler Rk.; unl. in Ä. Alkalien spalten unter B. der gelben Propylidenbase. — *Papaverinpropylchlorid*, $C_{20}H_{21}O_4 : N(Cl)C_2H_5$; hellgelbe Nadelchen; F. 80°; ll. in W. und A. Durch Silberoxyd wird Papaverinbrompropylat in wss. Lag. wie die andern Alkylate zerlegt und oxydiert, in alkoh. Lag. entsteht das Äthoxypropylat.

Um die Zerlegung mit $Ba(OH)_2$ und $Pb(OH)_2$ vornehmen zu können, wurden Pyrochromat- u. Sulfatalkylate dargestellt. *Papaverinpyrochromatbenzylat*, $(C_{20}H_{21}O_4 : N(C_2H_5) \cdot O -)_2 \cdot Cr_2O_3$, hellgelbes Krystallpulver, swl. in h. W. — *Papaverinpyrochromatäthylat*, $(C_{20}H_{21}O_4 : N(C_2H_5) \cdot O -)_2 \cdot Cr_2O_3$, bräunlich gelbe, glasglänzende, monokline (?) Plättchen; F. 139°; zl. in h. W. — *Papaverinsulfatmethylat*, $(C_{20}H_{21}O_4 : N(CH_3) \cdot O -)_2 \cdot SO_4 + xH_2O$; sehr hygroskopische, krystallinische, fast farblose Masse; all. in A. und W.; über konz. H_2SO_4 getrocknet; F. ca. 110°. — *Papaverinsulfatpropylat*, $(C_{20}H_{21}O_4 : N(C_2H_5) \cdot O -)_2 \cdot SO_4 + 2H_2O$, farblose, warzenförmig geordnete Kryställchen; F. 126°; all. in A. und W. — $Ba(OH)_2$ wirkt auf diese Alkylate, wie NaOH unter B. von Alkylidenbasen in wss. u. alkoh. Lag.; $Pb(OH)_2$ liefert in wss. Lag. Hydroxyd in alkoh. Lag. und in der Wärme Äthoxypropylat (s. oben).

Alkylate des Papaverolins. Halogenwasserstoffs. spaltet aus den Halogenalkylaten wie aus Papaverin selbst vier Methylgruppen ab und liefert bei passender Temperatur glatt Alkylate des Papaverolins; diese werden durch Alkalien analog den Alkylaten der β -Oxychinoline in ätherunlösliche Ammoniumhydroxydbasen verwandelt, die sich in überschüssigem Alkali mit dauernd roter Farbe auflösen. — *Papaverolinchlorbenzylat*, $C_{16}H_{15}O_4 : N(C_2H_5)Cl + 2H_2O$, bei 160–180° durch konz. Salzs. gewonnen; harte, glasglänzende Rhomboëder aus verd. A.; F. 159°. — *Papaverolinchlormethyllat*, $C_{16}H_{15}O_4 : N(CH_3)Cl$, wie das vorige dargestellt; harte Krystallkrusten aus verd. A.; F. 235°. — *Papaverolinchloräthylat*, $C_{16}H_{15}O_4 : N(C_2H_5)Cl$, dem vorigen ähnlich; F. 215°. — *Papaverolinbrompropylat*, $C_{16}H_{15}O_4 : N(C_2H_5)Br$, durch HBr bei 130–140° dargestellt; kleine, prismatische Krystalle; F. 140°. — *Papaverolinjodmethyllat*, $C_{16}H_{15}O_4 : N(CH_3)J$; B. durch HJ und roten Phosphor bei 130°; rotbraune, glänzende Krystallaggregate aus verd. A.; F. 77°. (J. pr. Chem. [2] 56. 321–45. 20/11. [Oktober] 1897. Univ. Lab. Freiburg i. B.)

RABOW.

Caseneuve u. Moreau, Einwirkung von Piperidin auf die Kohlensäureester der Phenole. Bildung aromatischer Urethane. Bei der Einw. von Piperidin auf Kohlensäureester entstehen nicht saure Harnstoffe, sondern Urethane nach der Gleichung:



Diese Rk. erinnert an die Einw. von NH_3 auf Äthylcarbonat. Aber während überschüssiges NH_3 symm. Harnstoff giebt, bildet sich auch bei Ggw. von überschüssigem Piperidin ein symm. Harnstoff nicht. Nach dieser Rk. wurden folgende Urethane dargestellt: 1. *Phenolpiperidinurethan*, $CO < \begin{smallmatrix} NC_6H_5 \\ O.C_6H_5 \end{smallmatrix}$, bei Zusatz von 21,4 g Phenylcarbonat zu 17 g Piperidin unter freiwilliger Temperatursteigerung bis 90° entstehend, voluminöse, anscheinend kubische Tafeln, F. 80°, Kp. 300–301°, unl. in W., l. in A., Ä., Chloroform, Benzol, Nitrobenzol. — 2. *Guajakolpiperidinurethan*, $CO < \begin{smallmatrix} N.C_6H_5 \\ O.C_6H_5.OCH_3 \end{smallmatrix}$, aus 1 Mol. Guajakolcarbonat und 2 Mol. Piperidin gewonnen, weiße Prismen (aus sd. verd. A.), F. 44°, Kp. 330°, unlöslich in W., sl. in A., Ä., Ohlf., Bzl., Nitrobl. Beim Verseifen entsteht Guajakol u. Piperidin. — 3. *β-Naphtolpiperidinurethan*, $CO < \begin{smallmatrix} NC_6H_5 \\ O.C_{10}H_7 \end{smallmatrix}$, aus β-Naphtol u. Piperidin entstehend, konnte noch nicht krystallisiert erhalten werden. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf die Urethane entsteht Piperidinsulfat und die Sulfos. des Phenols. Mit Phenylpiperidinurethan wird p-Phenolsulfonsäure erhalten. — Bei der Einw. von Piperazin auf die Kohlensäureester der Phenole entstehen interessante Diurethane. Diese Unters. wird fortgesetzt und auch auf Conicin und Propylpiperidin übertragen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1107–9. [20/12.* 1897.]) HERSE.

F. Blum u. W. Vaubel, Über Halogeneiweißderivate. Durch Einw. von Chlor, Brom u. Jod auf Eiweiß erhielten Vf. Körper, welche das Halogen festhalten, selbst wenn durch Kochen mit Lauge aller Schwefel aus dem Molekül entfernt ist. Die Präparate fallen beim Ansäuern der alkalischen Lsg. aus und enthalten z. B. für Casein 2,4–2,6% Cl, bezw. 4,8–5% Br, bezw. 9,7% J, haben Säurecharakter und geben meist keine Biuretreaktion mehr. Nimmt man an, daß ein Atom Halogen eintritt, so ergibt sich für die Verbb. eine Molekulargröße von annähernd 1400. (J. pr. Chem. 56. 393–396. 4/12. 1897. Frankfurt a. M. Medizin. Lab. von Dr. F. BLUM.) POSNER.

J. W. Pickering, Über neue Kolloidsubstanzen, welche den Albuminoiden analog sind und sich von einem Nukleoalbumin ableiten. Die von GRIMAUX entdeckten synthetischen Kolloide besitzen die physiologischen Eigenschaften der Nukleoalbumine. Jetzt ist es dem Vf. gelungen, aus einem Nukleoalbumin Körper zu erhalten, welche den Kolloiden von GRIMAUX in chemischer wie in physiologischer Hinsicht völlig gleichen.

Erhitzt man Nukleoalbumin aus Hammel-Thymus mit trockenem Chlorcalcium im Rohr auf 150°, so erhält man ein braunes, krystallinisches Pulver. Dasselbe giebt noch Albuminoidrk. mit $CuSO_4$ und KOH, aber nicht mehr die übrigen Rkk., auch keine der physiologischen Wirkungen dieser Körper mehr. Erhitzt man das Nukleoalbumin mit Phosphorpentachlorid 4 Stdn. im Rohr auf 125°, so erhält man ein Pulver, welches sich teilweise in konz. Ammoniak löst. Diese Lsg. hinterläßt beim Abdunsten im Vakuum Platten eines Kolloids und krystallinisches Pulver. Durch zweitägiges Dialysieren der wss. Lsg. dieses Rückstandes erhält man das Kolloid rein. Beim Abdampfen der Lsg. im Vakuum bleiben hellgelbe, geruchlose Platten zurück, welche das Aussehen von Serumalbumin haben u. in ihren chemischen,

wie physiologischen Eigenschaften den synthetischen Kolloiden von GRIMAUX vollkommen gleichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 963—65. [6/12.* 1897.]) POSNER.

Schimmel & Co., Bericht über ätherische Öle. (Forts. von C. 97. II. 1076.)
Cardamomenöle. 1. *Malabar-Cardamomenöl* von *Elettaria cardamomum* Matton, 1. in 4 Tln. 70%ig. A. D¹⁵. 0,943. Optische Drehung bei 19° = + 34° 52' (100 mm Rohr). Verseifungszahl 132. Ausbeute 2,14%. Enthält Cineol, festes, rechtsdrehendes Terpeneol (opt. Drehung bei 21° = + 83° 31') und ziemliche Mengen von Estern der Essigs. — 2. *Siam-Cardamomenöl* von *Ammom. cardam.* L., halbfestes Öl (Ausbeute 2,4%). Löslich in 1,2 Tln. 80%ig. A. D¹⁵. 0,905. Optische Drehung bei 42° = + 38° 4'. Verseifungszahl 18,8, nach dem Acetylieren 77,2. Enthält Rechtsborneol u. Rechts-Campher. — 3. *Kamerun-Cardamomenöl* von *Ammom. angustifol.* Sonnerat. Ausbeute 2,33%. Löslich in 7—8 Tln. 80%ig. A. D¹⁵. 0,907. Optische Drehung = — 20° 34'. Enthält reichlich Cineol. Als Ersatz des Ceylon-Cardamomenöles unbrauchbar. — 4. *Paradieskörneröl* von *Ammom. Melegueta* ROSECOE. Ausbeute 0,75%. D¹⁵. 0,894. Optische Drehung = + 3° 58'. Löslich in 10—11 Tln. 90%ig. A.

Fichtennadelöle, amerikanische. 1. *Kiefernadelöl (Fir Oil)* aus Nadeln von *Pinus sylvestris* L., D¹⁵. 0,884. Optische Drehung bei 18° = — 24° 8'. Löslich in 8 Tln. 90%ig. A. mit schwacher Trübung. Verseifungszahl 34,8, entsprechend 12,1% Bornylacetat. — 2. *Hemlocktannenöl (Hemlock Oil)* aus Nadeln von *Abies canadensis* L., D¹⁵. 0,911. Optische Drehung bei 16° = — 25° 22'. Löslich in gleichen Tln. 90%ig. A. Enthält 38% Bornylacetat. — 3. *Sprossenfichtenöl (Spruce Oil)*, aus Nadeln von *Picea nigra* L. (oder *alba*?), D¹⁵. 0,913. Optische Drehung bei 18° = — 23° 50'. Löslich in 1/2, Volum 90%ig. A. Gehalt an Bornylacetat 38,1%. Diese beiden letzteren Öle sind voneinander nicht zu unterscheiden und enthalten beide Links-Pinen und Links-Bornylacetat.

Dalmatiner Rosmarinöl, aus selbst destillierten Blättern, Ausbeute 1,4—1,75%, enthält Pinen und Camphen. D¹⁵. 0,904—0,913. Optische Drehung = + 4° 16' bis 8° 52'. Zwei untersch. Ölproben enthielten 5—6% Bornylacetat und 17—19% Borneol. Die Firma stellt jetzt folgende Anforderungen an reines Rosmarinöl: D¹⁵. über 0,9, Rechtsdrehung, Löslichkeit in 1/2 und mehr Tln. 90%ig. A., sowie in 10 Tln. 80%ig. A. Die bei der Dest. übergehenden ersten 10% sollen rechtsdrehend sein.

Neue selbstdestillierte Öle. 1. *Bohnen- oder Pfefferkrautöl* von *Satureja hortensis*. Ausbeute 0,097% aus der frischen, blühenden Pflanze. D¹⁵. 0,904. Optische Drehung = + 0° 4'. Löslich in 9 Tln. 80%ig. A. Enthält 38% Phenol (Carvacrol). — 2. *Öl von Satureja montana*. Ausbeute 0,18% aus frischem, blühendem Kraut. D¹⁵. 0,939. Optische Drehung = — 2° 35'. Löslich in 4,5 Tln. 70%ig. A. Gehalt an Phenol 65% (hauptsächlich Carvacrol). — 3. *Xanthorrhoeaharzöl*, aus gelbem australischen Harz von *Xanthorrhoea hastilis* R. Br. dest., Ausbeute 0,37%, Geruch storaxähnlich. D¹⁵. 0,937. Optische Drehung = — 3° 14'. Verseifungszahl 74,3, Säurezahl 4,9 (Zimmts.), Esterzahl 69,4. Kp. des verseiften Öles 145—240°. Enthält Styrol. (Vgl. HILDEBRAND, Arch. der Pharm. 234. 698; C. 97. I. 422). — 4. *Balsamkrautöl* aus frischem, blühendem Kraut von *Tanacetum balsamita* L. Ausbeute 0,064%. D¹⁵. 0,943. Optische Drehung bei 16° = — 53° 48'. Kp. 207—283°. Riecht nach Rainfarn. — 5. *Lärchennadelöl* aus Nadeln von *Larix europaea* D. C. Ausbeute 0,22%. D¹⁵. 0,878. Optische Drehung bei 18° = + 0° 22'. Löslich in 5 Tln. 90%ig. A. Enthält Ester 8,1%, auf Bornylacetat berechnet, und freien A. 6,14%, auf Borneol bezogen. 70% des Öles gehen bei 160—180° über.

Bei der Acetylierung von Terpeneol mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurden bei einer Einwirkungsdauer von 45 Minuten 84% *Terpenylacetat* erhalten. Nach 2 Stunden war der Estergehalt auf 78% zurückgegangen (vgl. GROSSBERG, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 249; C. 97. II. 417).

In den kürzlich erschienenen Veröffentlichungen von ERDMANN und HUTH (J. pr. Chem. [2] 56. 1; C. 97. II. 706) wird der Vorschlag gemacht, die Bezeichnung Geraniol durch *Rhodinol* zu ersetzen. Die Firma ist dagegen der Meinung, den Namen Rhodinol überhaupt fallen zu lassen, weil mit demselben einerseits Citronellol, $C_{10}H_{18}O$, andererseits Gemische von Geraniol und Citronellol benannt worden sind. — Die Behauptung von ERDMANN und HUTH, daß man durch Zerlegung des Chlorcalciumgeraniols (= Ohlorcalciumrhodinol ERDMANN und HUTH) kein reines, chlorfreies Geraniol darst. könne, ist unrichtig. Man gewinnt bei Verwendung von neutralem $CaCl_2$ und sorgfältigem Ausschütteln des regenerierten Geraniols mit w. W. vor der Dest. ganz chlorfreies Geraniol. Die Firma weist ferner die Behauptung von ERDMANN und HUTH, daß ihr Handelsgeraniol höher sd., schlecht riechende, chlorhaltige Prodd. enthielte, als falsch zurück (diese Behauptung wird durch Unters. von TIEMANN und SEMMLER unterstützt). Ebensowenig enthält ihr Geraniol Citronellol. (Oktoberber. 1897, nach einges. Original.)
v. SODEN.

Physiologische Chemie.

H. A. Orloff, *Über eine stickstoffhaltige Substanz aus Fichtensprossen*. Aus Turiones pini wurde eine Substanz erhalten, deren Reindarstellung nicht gelang. Sie war fällbar durch Phosphorwolframs., gab weder MILLON's, noch die Biuretrk. und reduzierte nicht Kupferoxydhydrat, aber Platinchlorid. Sie wird gefällt durch Pikrins. u. Tannin. Nach ihrem Verhalten ist sie verschieden von Arginin, Betain, Pepton. (Pharm. Z. f. Rußland 36. 559—600. 9/11. 1897. Petersburg.) SIEGFRIED.

Jules Laurent, *Über die Absorption organischer Substanzen durch die Pflanzen*. Vf. hat Unters. über die Absorption von Glucose und Invertzucker durch Mais angestellt. Die Maiskörner wurden erst mit Sublimatlg. behandelt, wobei das Keimvermögen nicht geändert wurde. Die Kulturvers. wurden auf einer Lsg. von folgender Zus. unternommen: 1 l Wasser, 1 g Calciumnitrat, 0,25 g Magnesiumsulfat, 0,25 g Monokaliumphosphat, 0,25 g KCl und einige Tropfen verd. Eisenchloridlg. Auf dieser Lsg. entwickelte sich der Mais in normaler Weise. Dann wurde die Fl. mit einer bestimmten Menge Glucose versetzt, im Autoklaven sterilisiert, mit sterilisiertem Mais versetzt u. mit einer Glocke bedeckt. Die Körner keimten, die Pflanzen entwickelten sich kräftig und trugen Blätter, welche dunkler grün gefärbt waren, als bei einem Vergleichsvers. ohne organische Substanz. Durch Einsäen der Fl. u. der Wurzeln auf Gelatine wurde die Abwesenheit von Mikroorganismen festgestellt. Auch blieb der Zuckergehalt der Fl. nach Beendigung des Vers. drei Wochen lang konstant. In der folgenden Tabelle sind einige Versuchsergebnisse zusammengestellt:

I. Kulturen mit Glucose		II. Kulturen mit Invertzucker	
Gewicht des absorbierten Zuckers	Trockengewicht des Schaftes, der Blätter und der Wurzeln	Gewicht des absorbierten Zuckers	Trockengewicht des Schaftes, der Blätter und der Wurzeln
0,650 g	0,632 g	1,770 g	1,100 g
0,049 g	0,085 g	0,080 g	0,190 g
0,417 g	0,380 g	0,267 g	0,210 g
0,203 g	0,330 g	Vergleichsversuch:	
0,585 g	0,620 g	0,000	0,000

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, daß die Menge des absorbierten Zuckers zum Gewicht der Pflanze im Verhältnis steht. Die Fälle, bei welchen die Absorption in

bezug auf das Trockengewicht die kleinste ist, entspricht den Versa., welche mit den schwersten Körnern angestellt wurden, welche reichliche Mengen Reservestoffe enthalten. Diese sonderbare Erscheinung wird wahrscheinlich bei längerer Dauer der Kulturen verschwinden. Man kann übrigens bemerken, daß die absorbierten Zuckermengen verbraucht werden, u. daß ein größerer Teil als OO, ausgeschieden werden muß, da ihr Gewicht das Trockengewicht der Pflanze erreichen und fast überschreiten kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 887—89. [29/11.*] 1897. Reims. Medizin. Schule.) HESSE.

A. Rauwerda, *Fortgesetzte Untersuchungen über das Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Papilionaceen.* (Forts. zu PLUGGE u. RAUWERDA, Nederl. Tijdschr. Pharm. 96. 331; C. 97. I. 420.) Enthält eine Tabelle über das Vorkommen von Cytisin in den Samen der Geschlechter Genista, Lotus, Colutea, Thermopsis, Sophora, Cytisus, Abius, Crotularia, Pocockia Securigia. Die Genistaarten enthalten fast sämtlich Cytisin, von Lotusarten nur *L. suaveolens* Pers., von Coluteaarten nur *C. orientalis* Lam., die untersuchten Thermopsisarten sämtlich, Cytisus teilweise, die letzten vier Geschlechter sämtlich nicht. Einige Cytisusarten scheinen ein anderes Alkaloid zu enthalten. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 9. 353—59. Dez. 1897.) MÜHLERT.

Emil Godlewski, *Zur Kenntnis der Eiweißbildung aus Nitraten in der Pflanze.* Die vom Vf. angestellten Betrachtungen u. Versa. erstrecken sich auf die Beteiligung von Licht u. Chlorophyll an der Nitratzersetzung. Vf. faßt seine Resultate folgendermaßen zusammen: 1. Werden Weizenkeimpflanzen in einer salpeterhaltigen Nährstofflag. gezogen, so tritt im Dunklen, wie im Lichte (schwaches Licht des Laboratoriums) eine bedeutende Anhäufung der Nitrate in den Pflänzchen ein. — 2. Auch bei den höheren Pflanzen ist die B. der Proteinstoffe auf Kosten der Nitrate nicht unmittelbar an den Assimilationsprozeß gebunden. — 3. Die B. der Eiweißstoffe auf Kosten der Nitrate ist bei den Weizenkeimlingen unter gewöhnlichen Bedingungen ohne Lichtwirkung unmöglich. — 4. Die Proteinstoffe bilden sich in der Pflanze nicht unmittelbar aus Nitrastickstoff u. stickstofffreien organischen Verbb., sondern zunächst werden gewisse nicht proteinartige Verbb. gebildet, welche erst weiter sich zu Eiweißstoffen umwandeln. — 5. Diese intermediären nicht proteinartigen Stickstoffverbb. können sich in den Weizenkeimpflanzen auf Kosten der Nitrate auch im Dunkeln bilden, ihre Umbildung zu Proteinstoffen erfolgt aber nur im Lichte. (Anzeiger der Akad. d. Wissensch. in Krakau 1897. 104; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Chem. 26. 834 bis 838. Dez. 1897. [Ref. WRAMPPELMEYER].) HAEFKE.

Maurice Arthus, *Anwendungen der Dialyse zur Lösung einiger Fragen der physiologischen Chemie.* I. Die Kalksalze und die Blutgerinnung. Frisches, der Ader direkt entnommenes Blut gerinnt bekanntlich nicht, wenn ihm etwas Ammoniumoxalat zugesetzt wird. Beruht die Verhütung der Gerinnung auf der Ausfällung der Kalksalze, so muß ein gleiches Resultat durch die Dialyse gewonnen werden. Tatsächlich gerann gegen destilliertes W. dialysiertes Plasma nicht, wohl aber nach Zusatz l. Kalksalze. — II. Der Zustand des Zuckers im Blute. Nach SCHENK (PFLÜGER's Arch. 46. 607; C. 90. I. 598) fällt bei der Koagulation des Blutes durch die Hitze ein Teil des Zuckers mit dem Eiweißd. aus. Es fragt sich deshalb, ob der Zucker nicht im Blute an Eiweiß gebunden ist. Diese Frage hat schon SCHENK durch die Dialyse des Blutes, bezw. Serums zu beantworten gesucht. Auch aus den Versa. des Vf.'s ist zu schließen, daß der Zucker im Blute im freien Zustande sich befindet. — III. Darstellung der Oxyhämoglobinkristalle. Läßt man zu der Hämoglobinlag. im Dialysator langsam A. durch die Membran treten, so erhält man makroskopische Krystalle. (Z. Biolog. 34. 432—46. Jubelband zu Ehren von W. KÜHNE. Freiburg. [Schweiz.] Univ.) SIEGFRED.

E. Stadelmann, Über den Kreislauf der Galle im Organismus. In der Galle sind drei spezifische Stoffe enthalten, die Gallensä., die Gallenfarbstoffe, das Cholestearin. Diese Stoffe können entweder vollständig mit den Fäces entfernt oder im Darms zers. werden. Diese Zersetzungsprodd. können mit den Fäces entfernt oder resorbiert werden. Drittens können die Gallenstoffe resorbiert werden. Über diese Möglichkeiten ist viel diskutiert worden. Die besüßliche Litteratur ist vom Vf. früher (Der Icterus und seine verschiedenen Formen. Stuttgart, ENKE 1891. 95—110) ausführlich besprochen worden und wird an dieser Stelle in den wesentlichsten Punkten wiederholt und ergänzt.

I. Die Gallensäuren. Eigene, mit NISSEN an einem Hunde mit permanenter kompletter Gallenfistel angestellten Verss., über welche ebenfalls an angeführter Stelle berichtet ist, haben ergeben, daß die Zufuhr von Galle, resp. gallensauren Salzen per os die Menge der ausgeschiedenen Galle und Gallensä. vermehrt. Die Wirkung kommt den Gallensä., und zwar vor allem der Glykochols. zu. Die eingeführten Gallenbestandteile waren im Gastrointestinaltractus resorbiert und durch die Leber wieder ausgeschieden worden, auch solche der per os eingeführten Ochsengalle, welche in der Hundegalle sonst fehlen. Nur die der Hundegalle nach gewöhnlicher Annahme fremde Glykochols. wurde nicht wieder gefunden. Durch neuere Versuche wurde festgestellt, daß der Schwefelgehalt der Fistelgalle des Versuchshundes nach Verfüterung von Ochsengalle abnahm, so daß hiernach ein Übertritt der Glykochols. in die Hundegalle anzunehmen ist. Auch konnte die Glykochols. direkt nachgewiesen werden. Übrigens ist diese auch in normaler Hundegalle wahrscheinlich vorhanden. — Während also die Hauptmenge der Cholate, die per os eingeführt wurden, mit der Galle wieder ausgeschieden wurden, trat ein kleiner Teil derselben im Harne auf. Cholate, per Klysma eingeführt, reizten stark die Schleimhaut des Mastdarmes und wurden jedenfalls nur sehr unvollkommen resorbiert.

II. Der Gallenfarbstoff. Seitdem dem Gallenfarbstoff starke Giftigkeit zugeschrieben wird, hat die Frage nach dessen Resorbierbarkeit im Darms besondere Bedeutung. Nach Verss. des Vf.'s ist anzunehmen, daß der Gallenfarbstoff, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Grade vom Darms resorbiert wird. Es sind also die B. und Ausscheidung der Gallensä. und des Gallenfarbstoffes zwei ganz verschiedene und unabhängige von einander verlaufende Funktionen der Leberzellen.

III. Das Cholestearin. Nach den über das Schicksal des Cholestearins vorhandenen Unterss. wird dieses nicht resorbiert. Ein Kreislauf des Cholestearins existiert also nicht. (Z. Biolog. 34. 1—64. Jubelband zu Ehren von W. KÜHNE. Berlin.)
SIEGFRIED.

H. P. Krawkow, Beiträge zur Chemie der Amyloidartung. I. Über das Vorkommen der Chondroitinschwefelsäure im normalen und pathologischen Organismus der Menschen und der Tiere. Die Chondroitinschwefelsäure wird regelmäßig als ein Bestandteil der Amyloidleber, Amyloidniere und Amyloidmilz gefunden. Ferner war sie in denjenigen normalen Geweben vorhanden, die reichliche Mengen elastischer Elemente enthalten, so im Netzknorpel, Ligamentum nuchae, in der Aortenwand. Das kollagene und adenoide Bindegewebe sind frei von Chondroitinschwefelsäure, so die cirrhotische Leber und die Magenschleimhaut. — II. Kurze Übersicht über die bisherigen Methoden zur Darstellung der Amyloidsubstanz. Es werden die bisherigen Arbeiten über die Amyloidsubstanz angeführt. — III. Über die Darstellung der Amyloidsubstanz. Die von der GLISSON'schen Kapsel und den größeren Gefäßen möglichst befreiten Organe werden zerkleinert, mit kaltem W. und mit einer schwachen Ammoniaklsg. ausgezogen. Die durch ein Nickeldrahtnetz zerrührte M. wird so lange mit schwacher Ammoniaklsg. gewaschen, bis eine Probe des Waschwassers frei von Chondroitinschwefelsäure ist. Nach Auswaschen mit W. wird die M.

einer mehrtägigen Verdauung mit Pepsinsalzs. unterworfen. Die Amyloidsubstanz ist völlig unverdaulich. Nach der Einw. der Pepsinsalzs. ist jedoch der größte Teil in Ammoniak l., der unl. Teil ist keine Amyloidsubstanz. Diese wird aus der ammoniakal. Leg. durch Salzs. in Flocken gefällt, die mit W., A. und Ä. gewaschen werden. Die Analyse ergab: C = 46,92%, H = 6,60%, N = 14,16%, P = 1,16%. Der Phosphor rührt von beigemengten Nukleinen her. Von diesen wird die frisch gefällte Substanz durch Auflösen in Barytwasser befreit.

IV. Über die Farbenreaktionen der Amyloidsubstanz. Das Amyloid gab stets die Rk. mit Methylviolett, aber nicht immer mit Jod. Die letztere hängt also von der physikalischen Beschaffenheit der Amyloidsubstanz ab. — V. Die elementare Zusammensetzung der Amyloidsubstanz. Für vier Präparate wurden folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.	IV.
C	49,94%	49,06%	48,94%	50,38%
H	6,65 "	6,75 "	7,02 "	6,80 "
N	13,79 "	13,87 "	14,07 "	13,94 "
S	2,89 "	2,65 "	2,83 "	—
P	0,10 "	Spuren	Spuren	—

VI. Die Chondroitinschwefels. als Zersetzungsprod. des Amyloids. Das Amyloid ist eine feste, in schwachen Alkalien unl. Verb. von Chondroitinschwefels. mit einer Eiweißsubstanz. Durch die Einw. von Pepsinsalzs. wird das Amyloid verändert, der Eiweißkomplex wird vielleicht in einen Albumosekomplex übergeführt. — VII. Über das Vorkommen amyloider Substanzen in normalen Organen. In der Arterienwandung liefs sich eine amyloidartige Substanz nachweisen. Hier ist jedoch die amyloidartige Substanz diffus verbreitet, weshalb sie keine Farbenrkk. giebt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 195—220. 9/12. [Juni] 1897. Strafsburg. Lab. f. exp. Pharm.)

SIEGFRIED.

Karl Mays, *Über unkoagulierbare Eiweißkörper der Muskeln*. Unter Eiweißkörpern versteht Vf. das Eiweiß, Albumosen, Peptone, sowie kompliziertere Körper, die eiweißähnliches enthalten. — KEMMERICH (Ztschr. physiol. Ch. 18. 409; C. 94. I. 296) giebt an, in dem südamerikanischen Fleischextrakt seien Albumosen u. Peptone vorhanden. Vf. bestätigt die Ggw. der Albumosen, nicht aber die von Pepton, da er nach Aussalzen mit Ammonsulfat keine Biuretrk. erhalten hat und das Filtrat vom Ammonsulfatnd. nach 24-stünd. Kochen mit sehr konz. Schwefels. (110 ccm englischer Schwefels., 300 ccm W., davon 5—10 Tle. auf 1 Tl. Trockensubstanz) kein Tyrosin und Leucin lieferte. — Ferner hat Vf. nach den Angaben des Referenten (Du Bois-Reymond's Arch. 1894. 401; Ztschr. physiol. Ch. 21. 360; C. 96. I. 1107) versucht, Carniferrin und aus diesem Fleische. darzustellen. Nach mehreren vergeblichen Vers. wurde aus Fleischextrakt ein Eisennd. erhalten, der, wie das Carniferrin, in Alkalien l. war. Die alkal. Legg. enthielten jedoch nicht alles Eisen halb-fest gebunden, da Ferrocyankalium in der mit Salzs. angesäuerten ammoniakal. Leg. sofort Berlinerblau erzeugte. Durch Zers. des Eisennd. (vermutlich ziemlich reinen Carniferrins. Ref.) mit Barythydrat bei 50° wurde nur die vom Ref. (Ztschr. physiol. Ch. 21. 360; C. 96. I. 1107) beschriebene, durch Ammonsulfat vollständig aussalz-bare Substanz, nicht aber die durch Ammonsulfat nicht aussalz-bare Fleischsäure erhalten. Bei einem neuen Vers. wurde ein Eisennd. gewonnen, dessen ammoniakal. Legg. ebenso wie die des Carniferrins mit wenig Schwefelammonium sofort keine Rk., nach einiger Zeit eine grünliche Färbung gaben. Auch durch Zers. dieses und anderer Präparate wurde nur eine durch Ammonsulfat fällbare Substanz gewonnen.

Diese durch Ammonsulfat fällbaren Präparate waren ebenso wie die vom Referenten beschriebene „unreine Phosphorfleischsäure“ phosphorhaltig. — Vf. hat im Kaninchenmuskel eine der Akroalbumose KÜHNE's ähnliche Substanz gefunden, deren nähere Untera. in Aussicht gestellt wird. (Z. Biolog. 34. 268—97. Jubelband zu Ehren v. W. KÜHNE. Heidelberg. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

J. L. W. Thudichum, *Das sogenannte Urobilin und die damit in Verbindung gesetzten physiologischen und pathologischen Hypothesen*. Vf. will nicht das Urobilin, sondern sein *Urochrom* als Harnfarbstoff gelten lassen. Dies Urochrom, „als Alkaloid und als polydynamischer Kohol“ sei wohlcharakterisiert und leicht darstellbar. Es enthielte 20,9% N. (VIRCHOW's Arch. 150. 586—88. London.) SIEGFRIED.

H. B. J. Stokvis, *Über die Bedeutung der Biuretreaktion im Menschenharn*. Die Biuretreakt. des Harnes kann auch durch die Ggw. von Urobilin vorgetäuscht werden. Nach allen Methoden, die zum Nachweis von Pepton angewandt werden, erhält man auch bei Abwesenheit dieses bei Ggw. genügender Mengen Urobilin eine positive Rk., so daß das Auftreten von Pepton im Harn überhaupt noch nicht sicher nachgewiesen ist. (Z. Biolog. 34. 466—70. Jubelband zu Ehren von W. KÜHNE. Amsterdam.) SIEGFRIED.

G. Lörcher, *Über Labwirkung*. Zur Darstellung einer sehr wirksamen Lablg. empfiehlt sich das Säureextrakt, während das Glycerinextrakt Zymogen (Vorlab) und Enzym enthält. Von den Verb. der Alkalimetalle hemmen am meisten die Ätzalkalien, viel weniger, aber noch beträchtlich, die Carbonate, weniger die Dicarbonate, dann die Sulfate und Nitrate. Dikaliumphosphat beschleunigte, Dinatriumphosphat verzögerte die Gerinnung. Die Jodide hemmen mehr als die Bromide und Chloride, nur das Lithiumchlorid beschleunigt in geringem Grade. Fluornatrium und Kaliumoxalat hemmen, bezw. heben die Labwirkung vollständig auf. Calcium- u. Bariumhydrat, weniger Strontiumhydrat hemmten beträchtlich. Äquimolekulare Legg. der Chloride der Erdalkalimetalle übten gleichen Einfluß. Die Salze des Magnesiums, Zinks, Kadmiums, Aluminiums förderten im allgemeinen. Kochsalz beschleunigt bei sehr stark verd. Milch die Gerinnung. Alkalien, sowie SS. zerstören nach einiger Zeit das Labferment. Gekochte Milch gerinnt langsamer als nicht gekochte. Das Labferment, welches durch Alkalien rascher als durch SS. zerstört wird, ist bei schwach saurer Rk. gegen Temperaturerhöhungen widerstandsfähiger, als bei neutraler und schwach alkal. — Das Labferment des Frosches ist bei niederen Temperaturen wirksamer, als das vom Menschen und Kalb.

Das Zymogen wird in das Enzym durch SS. übergeführt, am raschesten durch Salzs. und Schwefels., dann folgen Salpeters., Oxals. und Phosphors., welche letztere beiden gleich wirksam sind. Viel schwächer wirken Milchs., am schwächsten Essigs. Die Magenschleimhaut enthält wesentlich weniger Enzym als Zymogen, und zwar sowohl im Hunger, als im Verdauungszustand. Der Gehalt der Magenschleimhaut an Enzym ist beim hungernden Tiere größer, als beim verdauenden. (PFLÜGER's Arch. 69. 141—98. 6/12. 1897. Tübingen. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

Ralph Stockman, *Über die Ausscheidung der Gerbstäure im Harn*. Vf. wendet sich gegen die Angriffe E. ROSE's (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 38. 447; C. 97. I. 716) u. bestätigt durch neue Vers. seine Behauptung, daß vom Kaninchen nach Verfütterung von Gerbs. Alkalitannat im Harn ausgeschieden wird. Beim Hunde war nach Verfütterung von 1—3 g Gerbs. von 19 Fällen in 17 keine Gerbs. im Harn zu finden. In 3 Vers. mit 3 g Gerbs. ließ sich jedesmal im Harn Alkalitannat in größerer Menge nachweisen. Der Mensch schied nach Aufnahme von 1 g Gerbs. täglich Galluss., in 2 Fällen Gerbs. im Harn aus. Nach Verabreichung von 2 g mit Soda neutralisierter Gerbs. wurde in allen Fällen Gerbs. und Galluss. im Harn

nachgewiesen. Bei Hunden fand sich nach Verfütterung von zweimal täglich 2 g Gerbs. keine Gerbs. im Harn. Die Fäces eines dritten Hundes, der 3 g Gerbs. erhielt, enthielten Tannin. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 147—50. 9/12. [April.] 1897. Edinburgh.) SIEGFRIED.

Leo Schwarz, *Über die Oxydation des Acetons und homologer Ketone der Fettsäurereihe*. Die Ausscheidung des Acetons erfolgt hauptsächlich durch die Lunge. Von 0,2—1,6 g pro kg Tier einverleibten Acetons gehen 1—4% in den Harn über. Je mehr Aceton dargereicht wird, um so mehr wird verhältnismäßig ausgeschieden. Da selbst sehr kleinen Mengen Aceton nicht vollständig im Körper oxydiert werden, so kann das Aceton nicht als physiologisches intermediäres Prod. auftreten. Auch lässt sich weder aus Eiweiß, noch Kohlehydraten Aceton durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten. Bei Hunden, die durch Phloridzin oder Pankreasexstirpation diabetisch gemacht waren, war die Oxydationspotenz für eingeführtes Aceton nicht vermindert. Weder aus Oxyisobuttersäure, noch Mesityloxyd wurden im tierischen Körper Aceton gebildet, wohl aber aus Acetoxim. Auch β -Oxybuttersäure und Acetessigsäure lieferten im normalen Tier kein Aceton, hingegen die Acetessigsäure im diabetischen. Die gemischten Ketone der Fettreihe werden, so weit sie nicht verbrannt werden, unverändert ausgeschieden. Von allen untersuchten Ketonen wurde das Diäthylketon am leichtesten verbrannt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 168 bis 194. 9/12. [Juni.] 1897. Prag. Pharmak. Inst. d. deutschen Univ.) SIEGFRIED.

A. Desgrez und M. Nicloux, *Über die Zersetzung des Chloroforms im Organismus*. Chloroform zersetzt sich in vitro bei gew. Temperatur in wsa. alkal. Leg. unter B. von Kohlenoxyd. Vff. untersuchen, ob Chloroform, das ja im Organismus ähnlichen Verhältnissen ausgesetzt ist, wirklich unzersetzt den Organismus passiert, oder ob es sich hier auch unter Kohlenoxydb. zersetzt, was manche Folgen der Chloroformnarkose erklären würde. Sie entnehmen von Versuchstieren vor und während der Narkose Blut und untersuchen dasselbe mittels des kürzlich von GRÉHANT angegebenen „grisounmètre“ (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 8/11. 1897; C. 98. I. 67) auf Kohlenoxyd. Thatsächlich zeigt das während der Anästhesie entnommene Blut weit höheres Reduktionsvermögen, als normales. Vff. berechnen aus den gefundenen Resultaten, daß ein Mensch während einer zweistündigen Narkose 26 ccm Kohlenoxyd hervorbringen kann, eine Menge, welche nach den Erfahrungen von GRÉHANT, wohl toxische Wirkungen hervorrufen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 973—75. [6/12.* 1897.]) POSNER.

N. Zuntz und Newton Heyneman, *Über den Wert der wichtigsten Nährstoffe für die Muskelarbeit nach Versuchen am Menschen*. Die Verss. haben ergeben, daß während der Arbeit hauptsächlich stickstofffreies Material und wenig Eiweiß mehr, als in der Ruhe umgesetzt wird. Zur Messung der verbrauchten Energie wurde die Größe der Kohlensäureausscheidung und der Sauerstoffaufnahme bestimmt, die Größe der geleisteten Arbeit, welche durch Drehen eines gebremsten Rades, des GÄRTNER'schen Ergostaten, geechah, durch sorgfältige Eichung des Ergostaten ermittelt. Pro Kilogrammmer Arbeit wurde 2,01—2,38 ccm Sauerstoff verbraucht, wobei der Verbrauch für die gewöhnliche Arbeit des Menschen, d. i. diejenige, welche er durch Drehen des ungebremsten Rades leisten würde, mit gerechnet ist. Im Gegensatz zu der Hypothese CHAUVÉAU's, welcher annimmt, daß die Fette erst in Kohlehydrate verwandelt werden müssen, ehe sie als Arbeitsmaterial verwendet werden können, wird bei Fettverbrennung mehr Energie pro Kilogrammmer verbraucht, als bei Kohlehydratverbrennung, und zwar mehr als 10% mehr. Der respiratorische Quotient war bei Ruhe und Arbeit der gleiche, und zwar bei Fettahrung: 0,72; bei Kohlehydratahrung: 0,90; bei Eiweißahrung: 0,80. Für die Arbeitseinheit ist

Fettumsatz der ökonomischste, während Eiweiß und Kohlehydrat ungefähr gleichwertig sind. Auch wenn man annimmt, daß der Eiweißumsatz durch die Muskelthätigkeit ziemlich erhöht ist, vertreten sich die verschiedenen Nährstoffe annähernd im Verhältnis ihrer Verbrennungswärme für die Muskelarbeit. (DU BOIS-RAYMOND's Arch. 1897. 535—44. 10/12. [25/6.*] 1897. Berlin.)
SIEGFRIED.

Angelo Pugliese, *Über den Einfluss der Erwärmung auf diastatische Fermente*. Die diastatischen Fermente verschiedener Herkunft, wie Ptyalin u. Diastase, werden nicht als identisch angesehen, weil verschiedene Temperaturen als Optima ihrer Wirksamkeit beobachtet worden sind. Vf. zeigt, daß die Wirksamkeit der Fermente und insbesondere ihr Verhalten gegenüber den Einflüssen der Temperatur sehr stark durch Konzentration, Rk., Salz- und Eiweißgehalt der Lsgg. beeinflusst wird. So liegt das Optimum der Wirksamkeit des einen Fermentes bald höher, bald niedriger, als das des anderen, je nach der Konzentration der Lsg. Toluol beeinträchtigt die Wirkung des Speichelfermentes nicht, Thymol proportional der Verdünnung. (PFLÜGER's Arch. 69. 115—31. 6/12. 1897. Breslau. Chem. Labor. des physiol. Inst.)
SIEGFRIED.

Julius Ehrmann, *Über die Wechselbeziehungen zwischen „Salzsäuredefizit“ und „kombinierter Salzsäure“ des Mageninhaltes. Nach Ewald'schem Probefrühstück*. Unter Salzsäuredefizit versteht man diejenige Salzsäuremenge, welche bei fehlender freier Salzs. dem Mageninhalt zugesetzt werden muß, bis freie Salzs., durch GÜNTZBURG's Reagens nachweisbar, vorhanden ist. Vf. definiert das Salzsäuredefizit als „die Differenz der überhaupt kombinierbaren und der thatsächlich in dem jeweils vorliegenden Falle kombinierten Salzsäuremenge“. Nach den Erfahrungen des Vf. ist bei einem Defizit von 0,06—0,07% keine wesentliche Menge kombinierter Salzs. im Magen vorhanden. Er bestimmt die kombinierte Salzs. daher, indem er das Defizit durch Titration mit Salzs. bis zur Rk. auf freie Salzs. ermittelt und dieses von 0,06—0,07% abzieht. Diese Methode gilt vorläufig nur bei Anwendung des EWALD'schen Probefrühstückes. (Berl. klin. Wchschr. 34. 1115—18. 20/12. 1897.)
SIEGFRIED.

Th. Rumpf und G. Kleine, *Untersuchungen über das Verhalten und die Ausscheidung von Ammoniak und Ammoniumsalzen im menschlichen und tierischen Körper*. Nach Einführung von verschiedenen Ammonsalzen in den menschlichen Organismus steigt die Ammoniakausscheidung in verschiedenem Grade, am meisten nach Eingabe von Chlorammonium, dann Ammoniumsulfat, dann saurem Ammoniumphosphat; in nur geringem Maße nach der von Ammoniumformiat. Die Ausscheidung des Ammoniakes dauert mehrere Tage an. Während nach Einfuhr mäßiger Dosen von Ammonsalzen ein großer Teil des Ammoniakes zu Harnstoff oxydiert wird, bewirkt eine Überschwemmung des Tierkörpers mit anorganischen Ammonsalzen nicht nur eine vollständige Ausscheidung des eingeführten Ammoniakes, sondern sogar eine Beschränkung der Harnstoffbildung des Organismus, so daß die Harnstoffmenge des Harnes sinkt, und die Menge des ausgeschiedenen Ammoniakes die des eingeführten übertrifft. Die Ausscheidung der mit den Ammonsalzen eingeführten Säurekomponenten erfolgt nicht parallel mit der des Ammoniakes, so daß also im tierischen Organismus ein Zerreißen der eingeführten anorganischen Ammoniumverb. stattfindet. Übrigens stimmen die an Gesunden erhaltenen Versuchsergebnisse mit den an Kranken gewonnenen nicht überein.

Organische SS., Essigs. und Ameisens. waren ohne Einfluss auf die Ammoniakausscheidung, während diese durch die Einfuhr an organischen SS. gesteigert wurde. Diese verhielten sich ähnlich wie ihre Ammonverb. in bezug auf ihren spezifischen Einfluss auf die Ammoniakausscheidung. Alkalicarbonate sowie organische Alkalisalze, die bekanntlich zu Carbonaten verbrannt werden, setzten die Ammoniakaus-

scheidung erheblich herab, wenn auch selbst nach großen Mengen Natriumbicarbonat das Ammoniak nicht völlig aus dem Harne verschwand. Eine solche Ammoniakverminderung wurde durch saures phosphorsaures Natrium und Calciumcarbonat nur in geringem Grade, durch dreibasches Magnesiumphosphat gar nicht erzielt. — Da Ammoniumsalze, besonders Ammoniumcarbonat, stark giftig sind, nimmt Vf. an, daß das Ammoniak im Blute als Ammoniumalbuminat vorhanden ist. (Z. Biolog. **34**. 65—124. Jubelband zu Ehren v. W. KÜHNE. 1897. Hamburg. Chem. Lab. d. neuen allgemeinen Krankenhauses.) SIEGFRIED.

E. Salkowski, Über die Einwirkung des überhitzten Wassers auf Eiweiß.

1. Chemischer Teil. Durch 8stündiges Erhitzen von Fleisch im Drucktopfe auf etwa 130° wurde nur ein Teil, ca. 38%, in Leg. gebracht. Durch wiederholtes Erhitzen des unl. Rückstandes gingen nur geringe Mengen in Leg. In der ersten Extraktion enthielt die gelöste Trockensubstanz 11,16% Asche, in den späteren 1,24%, im Mittel, und zwar unter geringer Abweichung der einzelnen Werte. Diese Asche ist daher als Bestandteil der in Leg. gegangenen Eiweißkörper anzusehen. Der Schwefelgehalt der späteren Extraktionen war größer, als der der ersten, entsprach aber nicht dem des angewandten Fleisches. Wesentlich mehr als aus Fleisch wurde durch Erhitzen von Fibrin auf gleiche Art in Leg. gebracht. Auch hier war der Schwefelgehalt des in Lösung Gegangenen wesentlich niedriger, als der des Fibrins. Auch der ungelöste Teil des Fibrins war schwefelärmer geworden. Der Verlust an Schwefel, der etwa $\frac{1}{4}$ des Gesamtschwefels beträgt, rührt von der Abspaltung des Schwefels als Schwefelwasserstoff her. — Die durch Erhitzen von Fibrin mit W. auf 130° erhaltene Substanz gab folgende Rkk.: 1. Essigs. erzeugt einen starken, flockigen Nd., der sich beim Erwärmen und in überschüssiger Essigs. löst. In der essigsäuren Leg. dieses Nd. giebt Kochsalzlg. eine Fällung. 2. Salpeters. giebt langsam zugesetzt erst einen Nd., der sich beim Umschütteln wieder löst, auf Zusatz von mehr Salpeters. bleibt und durch viel Salpeters. zum Teil gelöst wird. Wird dagegen ein großer Überschuss von Salpeters. auf einmal zugefügt, so entsteht nur vorübergehend ein Nd., der sich vollständig löst. Beim Erwärmen bildet sich ein bleibender Nd. 3. Konz. Kochsalzlg. giebt in der Kälte eine Trübung, beim Erwärmen eine geringe Menge eines klebrigen Nd. 4. Ammonsulfat fällt vollständig, das mit Ammonsulfat gesättigte Filtrat giebt keine Biuretrk. 5. Ferrocyankalium u. Essigs., Phosphorwolframs., Sublimat, Tannin, bas. Bleiacetat geben starke Fällungen. 6. Kupfersulfat erzeugt einen starken, im Überschuße nicht löslichen Nd. 7. Positiv fallen die Biuretrk., die MILLON's und von ADAMKIEWICZ, sowie die Schwefelprobe mit alkal. Bleislg. aus. — Das vom Vf. erhaltene Prod. unterscheidet sich in verschiedener Hinsicht von dem NEUMEISTER's, so durch den positiven Ausfall der MILLON'schen Rk. und der Schwefelprobe.

2. Fäulnisversuche. Durch Fäulnis der Substanz werden erhalten: Indol, flüchtige Fettss., Hydrozimmts. und Phenylessigs., Phenol, bezw. Kresol, salzsaure Basen, aromatische Oxyss., Skatolcarbons., Bernsteins.

3. Physiologischer Teil. Auch gegenüber Pepsinsalzs. verhielt sich die Atmidalbumose des Vf. anders, als das Prod. NEUMEISTER's, indem sie leicht unter B. von primären u. sekundären Albumosen verdaut wurde. Ebenso wurde sie durch Trypsin unter B. von Albumosen, Amidoss. und Antipepton verdaut. Auch dieses Antipepton gab keine MILLON'sche Rk. Die Fütterungsverss., welche angestellt wurden, um zu entscheiden, ob die Atmidalbumose das Eiweiß ersetzen kann, führten vorläufig zu keinem sicheren Resultate. (Z. Biolog. **34**. 190—245. Jubelband zu Ehren v. W. KÜHNE. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SIEGFRIED.

Angelo Pugliese, Über den Einfluss der Kohlehydrate, der Fette und des Leimes auf den anorganischen Stoffwechsel. Durch Hinzufügung von Kohlehydraten und

Fetten zu der täglichen Nahrung sank bei Hunden gleichzeitig mit der Stickstoffausscheidung die Phosphorsäureausscheidung, letztere auch nach Hinzufügen von Leim zur Nahrung. Ebenso wurde die Ausscheidung von Kalium u. Natrium durch Glucosefütterung u., wenn auch in schwächerem Grade, durch Fett- u. Leimfütterung herabgesetzt. Nicht wesentlich wurde die Ausscheidung der alkal. Erden beeinflusst. Die 24stündige Harnmenge war während der Glucosefütterung verringert, während sie bekanntlich nach intravenöser Infusion von Traubenzucker vermehrt ist. — Schon sehr kleine Mengen Glucose setzten die Stickstoff- und Phosphorsäureausscheidung herab, während Fett u. Gelatine erst in größeren Mengen wirkten. (Du Bois-Raymond's Arch. 1897. 473—85. 10/12. 1897. Bologna. Pharmakol. Inst. d. Univ.) SIEGF.

F. Goldmann, Zur Wirkung des Salophens. Das Salophen (= Acetyl-p-amidophenolsalicylsäureester) wird im Organismus durch Pankreas und Darm Schleimhaut in Salicylsäure und Acetyl-p-amidophenol gespalten, welche beiden Komponenten mit dem Urin ausgeschieden werden. Auf diese Weise lassen sich nach 50 Stunden bei Einnahme von 2 g Salophen ca. 89% wiederfinden; bei 5 g Einzelgabe ist die Spaltung erheblich langsamer, so daß Anwendung großer Dosen unnütz ist. Die Wirkung des Präparats wird durch seine Spaltungsprodd. bedingt. Einzeldosis bei Kopfschmerzen 1 g, nach einer Stunde noch 1 g; bei Gelenkrheumatismus und Influenza 1—1,5 g, 3—4 mal täglich. (Pharm. Ztg. 42. 837—38. 8/12. 1897.) v. SODEN.

Alexandre Poehl, Physiologische und therapeutische Wirkungen des Spermins. Vf. bespricht eingehend die physiologische Wirkung des Spermins, welche sich darin zeigt, daß sowohl der Stickstoffgehalt des Urins, wie der Gehalt an Harnsäure, an Chloriden, sowie an neutralen Phosphaten sich dem normalen Verhältnis nähert. Nach Ansicht des Vf.'s regt das Spermin die Oxydationsvorgänge im Organismus an, begünstigt die Elimination schädlicher Zerfallsprodukte und zerstört die Toxine. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 959—61. [6/12.* 1897.]) POSNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner und Rudolf Rapp, Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. Wir verweisen hier an diesem Orte nochmals auf die „Berichtigung“ in Nr. 2 (S. 160) zu dem Referate S. 70 über die Arbeit der Vff. unter obigem Titel (Red.).

P. Terrat, Betrachtungen über die Prüfung der Diastase aus Gerste. Die Prüfung der Diastase nach dem Französ. Codex (Arzneibuch) übergeht die Qualität des W., das zur Bereitung des Stärkekleisters verwendet werden soll. Die Alkalität des gewöhnlichen W., die durch die Dicarbonate der Erdalkalien bedingt ist, setzt die Invertierung des Stärkekleisters herab. Die Dicarbonate des Na und K sind nach BOUCHARDAT hierfür indifferent. Vf. empfiehlt, dest. W. zur Herstellung des Stärkekleisters zu verwenden. — Das gewöhnliche W. verzögert beim diastatischen Prozesse nicht den Hydratationsprozeß zu Dextrin, wohl aber denjenigen des Dextrins zu Maltose. (J. Pharm. Chim. [6] 6. 494—98. 1/12. 1897.) PROSKAUER.

R. Burri, Aromabilende Bakterien im Emmentaler Käse. Im Emmentaler Käse fand Vf. regelmäßig einen zur Gruppe der Heubacillen gehörigen Spaltpilz, der, in sterilisierte Milch eingepflanzt, nach kurzer Zeit Riechstoffe erzeugte, die denjenigen normalen Emmentaler Käses entsprachen. Verfasser schildert die morphologischen und biologischen Eigenschaften dieses Aromabacillus, der Milch zum Gerinnen bringt, mit Lab gefälltes Casein verflüssigt, aus zuckerhaltigen Medien keine Gase entwickelt, und von welchem Vf. schließend behauptet, daß er für das Zustandekommen der Reifung des Emmentaler Käses und vielleicht auch anderer Käsesorten nötig ist.

Entgegen vielfachen Behauptungen, daß sich im Käse keine obligat anaeroben

Organismen finden, teilt Vf. schließelich noch mit, es sei ihm gelungen, ein bei vollständigem Sauerstoffabschluß gedeihendes Clostridium zu isolieren, das Milchsucker zu Butters. energisch vergor. Bei gleichzeitiger Verimpfung mit obigem Aromabacillus war der Sauerstoffabschluß entbehrlich, und die Gärwirkung trat mit der gleichen Heftigkeit auf. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 609—15. 15/12. [28/8.] 1897. Agrikulturchem. Stat. Zürich.) PROSKAUER.

S. M. Babcock u. H. L. Russell, *Nicht organisierte Fermente der Milch: ein neuer Faktor der Käsereifung*. Vf. beobachteten, daß in Milch, in welcher die Mikroorganismen durch Desinfektionsmittel unschädlich gemacht waren, trotzdem Vorgänge, wie das Löslichwerden von Casein, sich abspielten, aus denen man auf das Vorhandensein von proteolytischen Enzymen schließen muß. Die Umwandlungen, welche das Casein dabei erleidet, gleichen den bei der Reifung von Käse sich vollziehenden. Hieraus folgern Vf., daß diese Enzyme beim Käsereifungsprozesse eine Rolle spielen und unzweifelhaft aus der Milch selbst herkommen. Es wird aber zugegeben, daß nicht in allen Fällen dieser Vorgang sich in analoger Weise, wie bei der Mitwirkung von Mikroben abspielte, und daß es noch nicht sichergestellt ist, welche Rolle den Enzymen bei der Käsereifung zukommt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 615—20. 15/12. [Aug.] 1897. Madison, Wis., U.S.A.) PROSKAUER.

R. Hartleb und A. Stutzer, *Bemerkungen zu der Mitteilung von Dr. W. Rullmann: „Über ein Nitrosobakterium mit neuen Wuchsformen“*. RULLMANN (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 3. II. 228) hat auf eine neue Wuchsform von Nitrosobakterien aufmerksam gemacht und legt ihr den Namen „Nitrosobakterium formae novae“ bei; sie soll von der Streptothrix dichotoma und odorifera verschieden sein. Nach Ansicht der Vf. ist das angeblich neue Bakterium ein besonderes Entwicklungsstadium des von ihnen als „Salpeterpilz“ bezeichneten Organismus. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 621—22. Bonn.) PROSKAUER.

Hjalmar Jensen, *Das Verhältnis der denitrifizierenden Bakterien zu einigen Kohlenstoffverbindungen*. Auf Veranlassung STUTZER's sucht Vf. die Frage zu beantworten, welche Verhältnisse zwischen der Wirkung der salpeterzerstörenden Bakterien u. der Menge der ihnen zur Verfügung stehenden organischen Kohlenstoffverbb. bestehen. Die Erledigung dieser Frage erschien im Hinblick auf die ungleichen Resultate wünschenswert, die von WAGNER, MAERCKER, SCHNEIDEWIND u. DÉHÉRAIN über die denitrifizierende Eigenschaft von Erde, Stroh und Mist von verschiedenen Tieren gewonnen wurden; möglicherweise waren die Differenzen durch ungleich vorhandene Mengen von l. Kohlenstoffverbb. bedingt.

Zu den mit Reinkulturen angestellten Verss. benutzte Vf. die Lsg. von GILTAY u. ABERSON: 2‰ NaNO₃, 2‰ MgSO₄, 2‰ K₂HPO₄, 0,2‰ CaCl₂, 2‰ Glykose u. 5‰ Citronens. Diese Lsg. auch ohne Glykose lieferte den benutzten Bakterien den notwendigen Kohlenstoff; die Glykose wirkte sogar in den Kulturen neben der Citronens. etwas verzögernd. Wie die Citronens., so erwies sich auch ihr Kalksalz als günstige C-Quelle. Andere Verss. zeigten, daß etwa der Zucker nicht ganz unbrauchbar als C-Quelle, sondern daß die Ggw. leicht assimilierbarer C-Verbb. erforderlich ist, u. es auf das Verhältnis der zerstörten NaNO₃-Menge u. der verbrauchten C-Verbb. ankommt. — Analoge Resultate wurden mit KNOP'scher Nährlsg. erzielt, in der ebenfalls Gärung bei Ggw. leicht assimilierbarer C-Verbb. erzielt werden konnte. — Glycerin allein war nicht im stande, die Gärung hervorzurufen, wohl aber ein Gemenge von Citronens. u. Glycerin. Stärke allein u. in Verb. mit Glycerin wurde von den denitrifizierenden Bakterien nicht verbraucht. — Außer Citronens. wurde die bei den natürlichen Gärungen der Kohlehydrate u. des Glycerins auftretende Milchs., Butters., sowie auch Ameisens. geprüft. Die erstgenannten beiden SS. können

als gute C-Nahrung für die denitrifizierenden Bakterien dienen, nicht aber die Ameisensäure. Buttersäure scheint etwas besser, als Milchsäure zu wirken. (Schluß folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 622—27. Kopenhagen. Landw. Vers.-Stat. Bonn.) PROSK.

C. Wehmer, *Über zwei weitere, freie Citronensäure bildende Pilze*. Ein dem Citromyces (Math. natw. Mitt. Berlin 1893. 295; C. 93. II. 457) habituell ähnlicher Citronensäurebildner ist das *Penicillium luteum*, das scheinbar mit dem von ZUKAL so benannten Pilze identisch ist. Die Kultur des Vf.'s stammte von schimmlichen Eicheln. Der Pilz vermag nur verhältnismäßig geringe Mengen S. zu bilden; er wächst auf sauren Fll., die 10—12% einer organ. S. (Weinsäure), enthalten zumal wenn diese Zucker u. Nährsalze gleichzeitig enthalten. Neben dem grünen Farbstoff seiner Conidien bildet er auch einen citronengelben und außerdem einen dunkelblutroten, die Kulturfl. färbenden. — Der zweite Pilz ist *Mucor piriformis* Fisch., morphologisch schon länger bekannt. Sein Säurungsvermögen ist erheblicher als dasjenige des vorigen, im allgemeinen aber nicht sehr bedeutend. Zudem ist sein Wachstum auf künstlichen Nährsgg. kein sehr ergiebiges. Im Freien ist der Mucor ein sehr häufiger Bewohner der Faulflecke reifen Obstes, zumal von Birnen. Gegenüber dem erstgenannten Pilz hat Vf. auch in sehr alten Kulturen ein Wiederverschwinden der freien S. nicht konstatieren können. Der Mucor ist chem. noch dadurch charakteristisch, daß er auf gedämpftem Reis einen außerordentlich feinen, esterartigen Geruch erzeugt. Die B. des Riechstoffes hängt nicht mit der diastatischen Einw. des Pilzes auf die Reisstärke zusammen.

Vf. spricht sich über das Wesen der Citronensäurebildung aus u. hält die Citronensäuregärung für einen der Essigsäuregärung entsprechenden Vorgang; wie hier A., so ist dort ein kohlenhydratartiger Körper das notwendige Material, u. beide durch Wärme begünstigten Prozesse resultieren aus einer an die Ggw. atm. Sauerstoffs gebundenen Oxydation, die in beiden Fällen bei unveränderter Zahl der C-Atome im Mol. die Aufnahme von O- und Abnahme von H-Atomen ergibt. Ein Vers. mit Citromyces Pfefferianus ergab in der That, daß der Pilz in einer H-Atmosphäre sich nicht entwickelte. Säurebildung u. Lebensprozeß sind nicht von einander zu trennen. (Chem.-Ztg. 21. 1022—23. Techn. Lab. Techn. Hochschule. Hannover.) PROSKAUER.

V. Omélianski, *Über ein Ferment der Cellulose*. Vf. beschreibt in vorliegender Arbeit die hauptsächlichsten morphologischen und physiologischen Eigenschaften des früher von ihm isolierten Bacillus. Um die Fermentation hervorzurufen, bringt man schwedisches Filtrierpapier, am besten 1 g für 100 ccm Fl. in eine Salzlg., welche Ammoniumsulfat oder Pepton (0,1%) oder Asparagin (0,5%) enthält, und fügt etwas Erde hinzu, welche reich an vegetabilischen Resten ist. Nach 6—10 Tagen (bei 35°) zeigt sich der Beginn der Gärung durch Gasentw. Nach etwa einem Monat impft man eine neue Flasche mit einem Stückchen Papier aus der ersten unter Zusatz von etwas Kreide. Die Dauer der Vergärung wechselt mit verschiedenen Umständen. Die Gärungsprodukte sind CO₂, H₂, ferner Essigsäure, n-Buttersäure, etwas Valeriansäure und Spuren eines höheren A.'s, dagegen keine unfüchtigen SS. Der Bacillus, der sich hauptsächlich im Nd. der Fl. findet, stellt gerade Stäbchen dar, ist jung 4—8, etwas älter 10—15 μ lang und hat an einem Ende eine in der Jugend wenig sichtbare Verdickung. Die Sporen vertragen kurze Erhitzung auf 90°, sterben aber bei 100° sofort ab. Der Bacillus wird von Jod nicht gebläut. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 970—72. [6/12.* 1897.]) POSNER.

V. Omélianski, *Über die Cellulosegärung*. Mit dem früher (vorst. Referat) beschriebenen Bacillus hat Vf. Gärungsverss. angestellt, welche er eingehend beschreibt. Es ergibt sich daraus, daß die durch den Bacillus bewirkte Gärung durch eine relativ beträchtliche B. von Fettsäure charakterisiert ist. Bis zu 70% der angewandten Cellulose finden sich als Fettsäure wieder, während fast 30% gasförmige Prodd. ent-

stehen. Unter diesen befindet sich kein Methan. Vf. nimmt an, daß die B. des Methans die Folge der Ggw. eines besonderen, von dem durch den Vf. untersuchten Bacillus verschiedenen Ferments ist. Beide Fermente könnten morphologisch unterschieden werden. Doch wurde der zweite Bacillus noch nicht genügend rein erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1131—33. [20/12.* 1897.]) HESSE.

Analytische Chemie.

H. Tornoë, Spektrometrisch-ärometrische Bieranalyse. (Vergl. PRIOR, S. 138.) Das Verf. gründet sich auf die von STEINHEIL gegebene Theorie, daß, wenn verschiedene Mengen eines Körpers in einer gewissen Menge einer Fl. gel. werden, sich die physikalischen Eigenschaften der Fl. dadurch proportional zu der Menge des gel. Körpers ändern. Beim Lösen von mehreren Körpern sind diese Änderungen gleich der Summe der durch jeden der gel. Körper für sich allein bedingten Änderungen. — Beim Bier kommen z. B. als Lösungsmittel W., als gel. Stoffe A. u. Extrakte in Frage, während die Änderungen des D. und Lichtbrechungsvermögens (auf Wasser als Einheit bezogen) ermittelt werden sollen. Bezeichnet man das D. der Lsg. mit S, den Brechungsexponenten mit n , den Extraktgehalt in % mit E u. die Prozente Alkohol mit A., so ist:

$$S - 1 = C_1 E - C_2 A; \quad n - 1 = C_3 E - C_4 A.$$

Hierbei stellen C_1, C_2, C_3, C_4 Konstante dar, welche die Änderungen des D. u. des Brechungsexponenten bei Erhöhung des Extrakt- oder Alkoholgehaltes um 1% repräsentieren. Sind diese Konstanten ein für allemal festgelegt, D. u. Brechungsexponent für das betreffende Bier bestimmt, so ergeben sich für A u. E die Werte:

$$A = \frac{C_1(n - 1) - C_3(S - 1)}{C_1 C_4 + C_2 C_3}; \quad E = \frac{C_2(n - 1) + C_4(S - 1)}{C_1 C_4 + C_2 C_3}.$$

D. des Bieres wird nach Entfernung der CO_2 bei $17,5^\circ$ bestimmt. Der Brechungswinkel wird mit einem neuen *Refraktometer* (vom Vf. früher *Spektrometer* genannt), dessen wichtigster Bestandteil das *Differentialprisma* von Hallwachs bildet, bestimmt. Dieses Prisma besteht aus einem genau rechteckigen Glastroge, welcher durch eine Glasscheidewand in zwei Hälften geteilt ist, von denen eine mit W., die andere mit Bier gefüllt ist. Tritt nun ein Lichtstrahl senkrecht zum Boden des Glastroges in den mit W. gefüllten Teil ein u. streift die Grenzfläche der trennenden Scheidewand, so erleidet er eine Ablenkung u. gelangt durch die Glasscheidewand in den mit Bier gefüllten zweiten Teil, in welchem er wieder von neuem gebrochen wird und unter einem Winkel α zur Einfallsrichtung austritt. Dieses ist der kleinste Winkel, unter dem Strahlen austreten können; für alle Strahlen, welche unter einem von 90° abweichenden Winkel auf die Bodenfläche auffallen, ist der Austrittswinkel größer als α . Blickt man nun durch ein Fernrohr in bestimmter Richtung auf das Differentialprisma, so erscheint die eine Hälfte des Gesichtsfeldes dunkel, die andere hell. Um den Winkel α zu messen, vertauscht HALLWACHS den Inhalt beider Abteilungen, indem er Trog 1 mit Bier, Trog 2 mit W. füllt, u. dreht das Fernrohr, bis wieder die Grenzlinie zwischen der hellen und dunklen Hälfte des Gesichtsfeldes genau durch das Fadenkreuz geht. Die Verschiebung gegen die erste Stellung ist $= 2\alpha$. Die Ablesung dieser Winkel hat Vf. für seinen App. dadurch vereinfacht, daß er die begrenzenden Platten parallel zu einander, bezw. senkrecht herstellte und das Prisma drehbar machte.

Die praktische Ausführung einer Bestimmung geschieht nach E. Prior (Bayr. Brauer-Journal 1897. 469) wie folgt: Zwischen dem das Fernrohr und das Prisma tragenden Refraktometer u. einem 70 cm davon aufgestellten Brenner für Natrium-

licht wird eine Linse, 30 cm vom Refraktometer entfernt, aufgestellt. Dann setzt man den das Prisma tragenden Tisch so auf die Axe des Refraktometers, daß ein an diesem Tisch angebrachter Hebel nach dem Teilstrich 40 einer am App. angebrachten Gradteilung gerichtet ist. Das Prisma wird so auf den Prismentisch gesetzt, daß seine mit einem matt geschliffenen Rande versehene Hälfte dem Hebel zugekehrt ist. Diese Hälfte des Glastroges wird mit Bier, die andere Hälfte mit W. bis $\frac{1}{2}$ cm unterhalb des Randes gefüllt. Temperatur 17,5°. Mit Hilfe eines zweiten Hebels wird nun das ganze Refraktometer so gedreht, daß die Scheidewand des Troges nach dem Mittelpunkt der aufgestellten Linse u. gleichzeitig nach dem hellsten Teil der Flamme gerichtet ist. Das vor dem Prisma liegende Fernrohr dreht man ferner allein so, bis es an einer am App. angebrachten Anschlagsschraube anliegt, in welcher Stellung der Nullpunkt des Nonius mit dem Teilstrich 180 zusammenfällt. Während nun mit der linken Hand das Fernrohr festgehalten wird, wird der Prismentisch mit Hilfe des an ihm angebrachten Hebels so gedreht, daß die Grenzlinie zwischen hell u. dunkel durch das Fadenkreuz des Gesichtsfeldes geht. Zur scharfen Beobachtung ist eine Lupe am Fernrohr angebracht. Darauf dreht man, das Fernrohr mit der rechten Hand festhaltend, mit der linken Hand mittels des zweiten Hebels das Refraktometer um 180°, bis die Scheidewand des Prismas wieder auf die Mitte der Linse zeigt, und dreht nun in derselben Richtung das Fernrohr um ca. 20°, bis die Grenzlinie wieder zwischen hell und dunkel koinzidiert. Mit Hilfe des Nonius wird der Winkel 2α direkt abgelesen. An der Hand von Tabellen kann man zuletzt für jeden beobachteten Wert des Brechungswinkels u. D. den Alkohol- u. Extraktgehalt des unters. Bieres angeben. Der durch SCHMIDT u. HÄNSCH zu beziehende Apparat kostet 265 Mark. (Pharm. Centr.-H. 38. 871—73. 23/12. 1897. Christiania.) v. SODEN.

Percy A. E. Richards, *Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in Salzwässern*. Um in W., die reich an Chlor, aber arm an Brom und Jod sind, die letzteren Stoffe zu bestimmen, titriert man in einem Teil der Lsg. das gesamte Halogen mit Silbernitrat. Einen anderen Teil der Lsg. behandelt man $\frac{1}{2}$ Stunde mit Essigs. u. Wasserstoffsuperoxyd und extrahiert dann das Jod durch Schütteln mit Chlf. im Scheidetrichter. Man entfernt das Chlf., schüttelt nochmals mit Chlf., vereinigt die Lsgg. von Jod in Chlf., wäscht sie mit dest. W. und titriert dann das Jod mit Thiosulfat. Die jodfreie Lsg. wird mit Chlorw. im geringen Überschuß versetzt, und das entbundene Brom wird wiederholt mit Chlf. geschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden durch Waschen mit dest. W. vom Chlor befreit, dann mit Jodkalium versetzt, und mit Thiosulfat wird das dem entbundenen Jod äquivalente Brom bestimmt. Beleganalysen werden nicht mitgeteilt. (Chem. News 76. 293. 17/12. 1897.)

BODLÄNDER.

H. Causse, *Bestimmung des Antimons auf maßanalytischem Wege*. Die neue Bestimmungsmethode beruht darauf, daß antimonige S. im gebundenen und freien Zustande Jods. unter B. von Antimons. u. freiem Jod zers. Die Reaktionsgleichung ist: $5\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{J}_2 = 5\text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\text{J}_2$. Hiernach entsprechen 508 Tle. Jod 1460 Tln. Sb_2O_3 . Bezeichnet man mit P das gefundene Gewicht Jod, so wird das Gewicht der antimonigen S. und des Antimons nach den Gleichungen: $P \times 2,874 = \text{Sb}_2\text{O}_3$ und $P \times 2,40 = \text{Sb}$ berechnet. — Die zur Bestimmung nötigen Legg. sind folgende: 1. Eine Lsg. von 50 g Jods. in 250 ccm H_2O . 2. Eine $\frac{1}{10}$ N.-Natriumhyposulfatlsg. 3. Eine 20%ige Jodkaliumlsg. 4. Frisch dargestellte Stärkelslg.

Ausführung des Verfahrens. In den Kolben des App. von MOHR oder FRESENIUS werden 0,5—0,6g Antimonoxyd u. 20—25 ccm Jodsäurelsg., in das Kondensationsrohr 10 ccm Jodidlsg. gegeben. Man erhitzt langsam, die Fl. färbt sich rosenrot durch Ausscheidung des Jods. Man erhitzt, bis das gesamte Jod übergetrieben ist. Aus der Menge des entwickelten Jods, welches durch Titrieren mit Natriumhypo-

sulfit gefunden wird, berechnet man dann nach obigen Gleichungen die Menge des Sb. — Die Bestimmungsmethode kann sowohl für Antimon, wie für Antimonoxyd und dessen Verbb. benutzt werden. In letzterem Falle wird Sb in das Sulfid verwandelt, das Sulfid mit HCl und schließlic mit Na_2CO_3 behandelt und das gewaschene Oxyd direkt der Einw. der Jods. unterworfen. Alle SS., wie die Wasserstoffss., SO_2 und H_2S , welche auf Jods. einwirken, müssen vorher entfernt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1100—3. [20/12.* 1897.]) HESSE.

B. Neumann, *Die Entmischung der Legierungen und die Folgerungen für eine rationelle Probenahme*. Vf. macht darauf aufmerksam, wie schwer es ist, von Metalllegierungen eine richtige Durchschnittsprobe zu entnehmen, da beim Erstarren von Metallgemischen stets eine Entmischung der verschiedenen Bestandteile auftritt und somit die Zus. an verschiedenen Stellen der Blöcke eine verschiedene sein muß. Diese Thatsache wird durch Zahlen aus der einschlägigen Litteratur belegt. So z. B. geht aus den Analysen hervor, daß die Konzentration der Edelmetalle nach dem Erstarrungsmittelpunkte hin zunimmt, daß am Boden am wenigsten eine Ansammlung stattgefunden hat, also genau die gleiche Erscheinung, die man bei Werkbleiprobe beobachtet hat. Wie die Edelmetalle, so verhalten sich auch die Unreinigkeiten, d. h. sie wandern genau so wie jene nach dem Mittelpunkte zu. Dagegen wurde an einem Raffinadkupfer das entgegengesetzte Verhältnis beobachtet; das gleiche war der Fall bei einem Block Schwarzkupfer. Hier gingen die Edelmetalle nach außen hin, und in der Mitte sammelte sich das Cu an.

Daraus geht hervor, daß die Konzentrationsänderung durchaus nicht immer im gleichen Sinne verläuft. Dasselbe Verhalten zeigen Legierungen, welche keine Edelmetalle enthalten, so daß ein eigentlicher Unterschied zwischen beiden nicht existiert. Um nun ein Durchschnittsmuster für die Analyse zu erzielen, kann man entweder für die sich entmischenden Legierungen einen passenden Zusatz als Lösungsmittel verwenden, das dem Gemische beim Erstarren Homogenität verleiht, oder man verjüngt die Dimension, in der die Entmischung hauptsächlich auftritt, stark, d. h. man muß sehr dünne Platten gießen. Letztere können bis 20 cm im Quadrat haben und bis 2 cm dick sein. Die Randpartien zeigen hier höhere Konzentration, teils aber auch niedrigere. Eine andere Methode der Probeentnahme beruht darauf, daß man aus den Blöcken in diagonaler Richtung Stücke aushaut. Schließlic erwähnt Vf. noch die Granalienprobe. (Chem.-Ztg. 21. 1024—28.) PROSKAUER.

C. Guldensteden Egeling, *Die Reaktion von Jaworowsky auf Kupfer* (vergl. C. 96. I. 770 und 97. II. 984). Vf. findet, daß die JAWOROWSKY'sche Rk. nicht empfindlicher ist, als die Rk. mit gelbem Blutlaugensalz. Dann hat sie den Nachteil, daß sie bei verd. Legg. erst nach einiger Zeit eintritt, und bei längerem Stehen Blaufärbung auch ohne Anwesenheit von Cu auftritt. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 9. 360—62. Dezember 1897.) MÜHLERT.

E. Riegler, *Über eine neue, sehr empfindliche Reaktion auf Ammoniak, Ammoniumsalze und alle stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, welche mit starken Basen Ammoniak geben*. — Als Reagens wird *p*-Diazonitranilin benutzt. Darst.: 1 g *p*-Nitranilin wird durch Erhitzen mit 20 ccm W. u. 2 ccm HCl gel., mit 160 ccm W. unter starkem Schütteln vermischt u. nach dem Erkalten mit 20 ccm einer 2 1/2 %ig. NaNO_2 -Lsg. versetzt, wobei sich nach einigem Schütteln alles auflöst. Das mit der Zeit sich trübende Reagens wird durch Filtration wieder brauchbar. — Prüfung auf NH_3 , etc.: 10 ccm der zu unters. Fl. werden mit 10—15 Tropfen des Reagens stark geschüttelt u. langsam tropfenweise mit 10 %ig. Natronlauge versetzt. Bei Ggw. von NH_3 erscheinen rotgelbe Wolken; bei weiterem Schütteln färbt sich die Fl., entsprechend der Menge des vorhandenen NH_3 , gelb bis rot. Giebt man weiter überschüssige H_2SO_4 hinzu, so entfärbt sich die Fl. u. an der Oberfläche

sammeln sich mkr. gelbe Nadeln, welche all. in A. sind u. sich in alkoh. Lsg. mit einigen Tropfen Natronlauge intensiv rotviolett färb. — Diese für NH_3 charakteristische Rk. eignet sich zum Nachweis des N in allen Verbb., welche mit starken Basen NH_3 geben, z. B. albuminoide Stoffe u. NH_3 entw. Alkaloide. (Bul. Societat. de Science d. Bucuresti 1897. 6. 335; Chem.-Ztg. 21. Rep. 307. 11/12. 1897.)

V. SODEN.

E. Beuthner, *Prüfung von Milchsucker*. Vf. empfiehlt, an Stelle der umständlichen u. leicht zu falschen Resultaten führenden Prüfungsmethode der Pharm. Helv. die einfache u. zuverlässige Vorschrift des D. A.-B. zu benutzen. (Schw. Wchschr. Pharm. 35. 589—92. 17/12. 1897. Basel.)

V. SODEN.

Franz Wenzel, *Über eine allgemein anwendbare Methode der Bestimmung von Acetylgruppen in organischen Verbindungen*. Nach einer Übersicht über die bisherigen Methoden zur Bestimmung der Acetylgruppen in den organischen Verbb. empfiehlt Vf. auf Grund seiner Verss. folgendes Verf., das, anscheinend von allgemeiner Anwendbarkeit, in verhältnismässig kurzer Zeit ($1\frac{1}{2}$ —4 Stdn.) auszuführen ist. Alle Acetylprod. lassen sich durch mässig verd. H_2SO_4 verseifen, indem sie sich beim Erwärmen in derselben lösen und die Essigs. vollständig abspalten. Zers. der Substanz durch oxydierende Wirkung der H_2SO_4 liess sich immer vermeiden; als Kriterium diente das Auftreten von schwefiger S. Bei S-haltigen Verbb. wurde, um etwaigen auftretenden H_2S unschädlich zu machen, die entsprechende Menge festen Kadmiumsulfats, bei halogenhaltigen Verbb. Silbersulfats hinzugefügt. Nach Beendigung der Verseifung lässt man erkalten, setzt eine Lsg. von primärem Natriumphosphat hinzu, wodurch die H_2SO_4 in nichtflüchtiges, saures Natriumsulfat verwandelt wird. Die gebildete Essigs. wird schliesslich im Vakuum abdestilliert und durch Titration bestimmt. Um sich von der vollständigen Verseifung des Acetylprod. zu überzeugen, prüft man durch nochmaliges Erhitzen mit Schwefels., Versetzen mit Natriumphosphat und Abdestillieren auf Essigs. Vf. beschreibt eingehend den von ihm benutzten Apparat, mit dem er 41 Acetylderivate der verschiedensten organischen Körper untersucht hat. (Monatshefte f. Chemie 18. 659—72. 30/11. [7/10.] 1897. I. Chem. Lab. Univ. Wien.)

ROTH.

Bertram Blount, *Die Bestimmung von Essigsäure bei Gegenwart anorganischer Salze*. Vf. empfiehlt zur Bestimmung von Essigs. in Salzgemischen bei Abwesenheit von Salpeters. folgendes allgemeiner anwendbare Verf., das sich auf die Löslichkeit des Natriumacetats in A. gründet. Das Salzgemisch — z. B. Magnesia, Magnesiumchlorid und Bleiacetat — wird mit überschüssiger Schwefels. destilliert, bis die Schwefels. zu verdampfen beginnt. Das Destillat, in wenig überschüssiger Natronlauge aufgefangen, wird stark eingeeengt, mit absolutem A. versetzt, filtriert u. das Filtrat, nach Einleiten von Kohlens., zur Trockene eingedampft. Das erhaltene Natriumacetat wird zur Reinigung noch aus einer sehr kleinen Retorte mit überschüssiger Schwefels. destilliert, in Barytw. aufgefangen und das gebildete Bariumacetat gewogen. (Analyst 22. 309—10. Dezember. [3/11.*] 1897.)

ROTH.

H. Joulie, *Über die Bestimmung der Acidität des Harns*. An Stelle von Alkalien empfiehlt Vf. eine $\frac{1}{10}$ N-Zuckerkalklg., welche 2,8 g Kalk pro Liter enthält, zum Titrieren des Harns anzuwenden. Diese Lsg. hat mehrere Vorteile: 1. Sie kann an der Luft nicht CO_2 anziehen, ohne diese Änderung durch Trübung anzuzeigen. 2. Da die Acidität des Harns zum grössten Teil von der Ggw. von saurem Na-Phosphat herrührt, so braucht man beim Titrieren mit Zuckerkalklg. keinen Indikator. Wenn die freien SS. und das saure Na-Phosphat neutralisiert sind, so bewirkt der geringste Überschuss von Kalk die Ausfällung des unl. Tricalciumphosphats, ein genaues Anzeichen der Sättigung. Die Lsg. des Zuckerkalks wird durch Stehenlassen (24 Stdn.) von 10 g gepulv. Ätzkalk, 20 g Zucker und 1 l H_2O , Filtrieren und Be-

stimmen des Kalkgehaltes durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ N.-H₂SO₄ dargestellt. 1 ccm dieser Lsg. entspricht dann 4,9 mg H₂SO₄ (Monohydrat). Zur Ausführung werden 20 ccm Harn tropfenweise mit der Zuckerkalklg. bis zur bleibenden Trübung versetzt, indem man das Gefäß auf ein Stück schwarzen Papiere setzt. Die Menge der angewandten Zuckerkalklg. muß wenigstens 5 ccm sein, damit der Fehler nicht größer als 1% wird. Anderenfalls muß man noch 20 ccm Harn zusetzen. Ist S die angewandte Menge Zuckerkalklg., V das Volum des Harns und A die Acidität des Harns, ausgedrückt in H₂SO₄, so ist: $A = \frac{S \times 4,9 \text{ g}}{V}$. Da aber der Gehalt des Harns an

festen Bestandteilen sehr veränderlich ist, so ist es wichtiger, den Gehalt der Trockensubstanz an Säure zu kennen. Da die Trockensubstanz dem Überschufs des D. des Harns über dem D. des W. proportional ist, so genügt es, den gefundenen Säuregehalt mit $\frac{100}{D - 1000}$, in welchem D das D. des Harns ist, zu multiplizieren.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1129—30. [20/12.* 1897.])

HESSE.

Adolf Beythien, *Zur Bestimmung der Verseifungszahl mit Natriumalkoholat*. Da sich gewisse Wachsarten, namentlich ceresinhaltige Proben, schwierig verseifen lassen, so hat Vf. an Stelle des gebräuchlichen alkoh. Kalis Natriumalkoholat angewandt. Zur Verwendung kommt eine $\frac{1}{10}$ N.-alkoh. Lsg., welche durch Auflösen von 11,5 g metallischem Na in $\frac{1}{2}$ l absolutem A. unter Kühlung u. Auffüllen auf 1 l darg. wird. Das zu unters. Wachs (5 g) wird in 20 ccm höher sd. Bzn. auf dem Wasserbad gel., mit 25 ccm der Natriumalkoholatlg. eine Stunde lang auf einem lebhaft sd. Wasserbade erhitzt u. mit $\frac{1}{10}$ N.-HCl (Indikator Phenolphthalein) titriert. Beim Titrieren stellt man vorteilhaft das Verseifungskölbchen in ein mit 80° w. W. gefülltes Becherglas, um ein Erstarren der Seife zu verhindern, u. benutzt Büretten, welche in $\frac{1}{100}$ ccm geteilt sind. (Pharm. Centr.-H. 38. 850—52. 16/12. 1897.) v. SODEN.

B. Salkowski, *Über die quantitative Bestimmung der Alloxurbasen im Harn mittels des Silberverfahrens*. Gegen die Unters. von CAMERER (Z. Biolog. 27. 153; 28. 72) wendet Vf. ein, daß jener 1. zu kleine Harnmengen zur Bestimmung der Alloxurkörper benutzt hat, 2. beim Erhitzen des Silbernd. mit Natronkalk den Nd. nicht mit dem Natronkalk gemischt hat, 3. vorausgesetzt hat, daß der Silbernd. keine anderen N.-haltigen Körper als Harns. und Alloxurbasen, namentlich nicht freies Ammoniak oder Ammonsalze, enthält. Verfasser beweist, daß der Niederschlag Ammoniak enthält. Deshalb kann der N-Gehalt des Silberniederschlags nicht maßgebend für den Gehalt an Alloxurkörpern sein. — Verfahren zur Bestimmung der Alloxurbasen durch Silberfällung: Eine abgemessene Quantität Harn, z. B. 600 ccm, wird mit Magnesiamischung, 200 ccm, vermischt. Von dem Filtrate wird ein aliquoter Teil, z. B. 700 ccm, mit 3%iger Silbernitratlg. gefällt. Nach einer Stunde wird der voluminöse Nd. auf glattem Filter filtriert u. bis zur Silberfreiheit des Filtrates gewaschen. Das Filter wird durchetofsen, der Nd. in einem ca. 1,5 l fassenden Kolben abgespritzt und in die ca. 600—800 ccm betragende Fl. nach Zusatz einiger Tropfen Salzs. Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Erhitzen auf dem Wasserbade wird filtriert und das Filtrat bis zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 25—30 ccm verd. Schwefels. (1:30) erhitzt und nach dem Erkalten am nächsten Tage filtriert. Auf dem Filter bleibt die Harns., während die Alloxurbasen in Lsg. gehen. Diese werden nach Übersättigen mit Ammoniak wieder durch Silbernitrat gefällt. Der abfiltrierte und ausgewaschene Nd. wird verascht, das erhaltene Silber in Salpetersäure gelöst u. nach VOLHARD titriert. Auf 1 Ag werden 0,7381 Alloxurbasen berechnet.

Die Methode wird durch Beispiele belegt. Im normalen Harn beträgt die Menge der durch Silberlg. fällbaren Alloxurbasen hiernach 8—10% vom Gewicht

der Harns. — Die Bestimmung der Harns. gleichzeitig mit der der Alloxurkörper ist möglich, wenn man 400 ccm Harn mit Magnesiamischung und W. auf 600 ccm bringt u. vom Filtrate etwa 400 ccm nimmt. (PFLÜGER's Arch. 69. 268—306. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SIEGFRIED.

K Andrlík und H. Hranička, Reduktion des Kupferoxyds mittels Methylalkohol bei der Invertzuckerbestimmung. Das von den Vffn. beschriebene Verf. wurde von E. VOTOČEK und O. LAXA bereits im Mai 1897 der Kgl. Gesellschaft für Wissenschaften in Prag vorgelegt. Mit Rücksicht auf die Arbeiten von K. FARNSTEINER (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hygiene 4. 169—71; C. 97. II. 435) und von G. BRUHNS (Z. f. öffentl. Chemie 3; C. 98. I. 151) teilen Vff. die Ergebnisse ihrer noch nicht abgeschlossenen Verss. mit. Das Verf. besteht in der Kombinierung der Reduktion des CuO mittels Methylalkohol mit der Filtration im Goochtiiegel, den HEFELMANN (Pharm. Centr.-H. 1895. 637) zum Filtrieren von Cu₂O empfahl. Etwa 2 mm oberhalb des Bodens des Goochtiiegels befindet sich ein grob durchlöcherntes Platinblech mit einem etwa 1 mm umgebogenen Rand, der dicht an die Tiegelwand anliegt. In der Mitte dieses Blechdeckels ist ein stärkerer Pt-Draht angenietet, mit dessen Hilfe das Blech bequem aus dem Tiegel herausgenommen werden kann. Die Reinigung des Asbestes u. die Beschickung beschreiben Vff. ähnlich wie HEFELMANN (loc. cit.), überdecken jedoch auch das Einsatzsieb noch mit einer Asbestschicht. Nach der Filtration und dem Auswaschen mit W. und A. wird der Tiegel direkt über dem Bunsenbrenner erhitzt, wobei der Goochtiiegel in einen wenig größeren Schutztiiegel gestellt wird. Nachdem der innere Tiegel einige Minuten geglüht hat, wird derselbe im glühenden Zustande rasch in ein Becherglas (7 cm hoch, 6 cm weit) gebracht, auf dessen Boden sich eine kleine Menge Methylalkohol befindet. Der Boden des Becherglases ist hierbei mit einem Pt-Siebe oder mit einer Asbestscheibe belegt. Das Becherglas wird sofort mit einem Uhrglase bedeckt. Die entstandenen Methylalkoholdämpfe reduzieren das CuO zu Cu. Nach Abkühlung des Tiegels im Becherglase wird derselbe 10 Minuten im Wassertrockenschrank getrocknet. Bei richtiger Reduktion erscheint das Cu schön rosarot. Dasselbe Asbestpolster kann fünfmal hintereinander zu den Bestimmungen benutzt werden, wodurch schnelles Arbeiten erzielt wird. Resultate sehr befriedigend. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 22. 216 bis 221. Dezember 1897.) HEFELMANN.

H. Schlegel, Zur Beurteilung des amerikanischen Schweinefettes. Nach Vf.'s Ansicht weisen nicht allein die erheblichen Preisunterschiede der Handelsware auf eine Vermengung des amerikanischen Rohfettes mit minderwertigen Fetten hin, sondern auch die seit einer Reihe von Jahren beobachteten Jodzahlen. Letztere ergaben sich in Nürnberg zu:

Jahrgang	Zahl der Proben	Minimum	Maximum	Mittel
1890	8	56,9	63,8	60,5
1891	13	59,3	66,0	62,0
1892	24	58,0	64,9	61,7
1893	13	57,0	67,3	63,2
1894	42	59,0	67,6	63,2
1895	49	59,2	66,1	63,1
1896	34	58,9	66,7	63,6

Jodzahlen bis zu 70 sind nur bei Fetten solcher Teile des Schweines erhalten worden, die für die Gewinnung des Handelsschweinefettes von sehr untergeordneter Bedeutung sind. Bei Handelsfetten werden diese hohen Jodzahlen durch die niedrigen Jodzahlen des Gekrösefettes teilweise wieder ausgeglichen. Die Hauptmenge des

Handelsfettes wird aus Bauch- und Rückenspeck gewonnen, für welche v. RAUMER die mittleren Jodzahlen 64,1, bezw. 62,9 feststellte. Vf. resumiert seine Erfahrungen in folgenden Leitsätzen:

1. Das amerikanische Schweinefett des Handels ist in den meisten Fällen nicht das durch Ausschmelzen gewonnene Fett, sondern ein Fabrikat, hergestellt aus dem Rohfett durch sogen. Raffination.
2. Die von direkt ausgeschmolzenem amerikanischen Schweinefett erhaltenen Jodzahlen können deshalb nicht ohne weiteres zur Beurteilung des amerikanischen Schweinefettes herangezogen werden, insbesondere bieten ausnahmsweise erhaltene hohe Jodzahlen noch keine Veranlassung, die Grenze für die Jodzahl zu erhöhen.
3. Mit der bisherigen Grenze 64 sind dem Handel mit amerikanischem Schweinefett weitgehende Zugeständnisse gemacht; diese ist deshalb beizubehalten.
4. Als Grenze für die Ölsäurejodzahl dürfte 102 anzunehmen sein.

Die Versammlung stimmte diesen Thesen zu. (Forsch.-Ber. über Lebensm. und ihre Bez. zur Hyg. etc. 4. 350—52. [3/8* 1897. Landshut] Nürnberg.) HEFELM.

E. Prior, *Die Untersuchungsmethoden des Bieres*. Vf. referiert in kritischer Weise über die chemischen u. biologischen Untersuchungsverf. des Bieres, wie solche 1883 vereinbart wurden, sowie über die inzwischen beschlossenen Änderungen u. Ergänzungen. Am Schlusse folgen administrative Bestimmungen über die Probenentnahme sowie allgemeine Bemerkungen zur Bierunters. (Forsch.-Ber. über Lebensm. und ihre Bez. zur Hyg. 4. 341—47. [3/8* 1897. Landshut.] Nürnberg.) HEFELM.

Adolf Ott, *Über die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten*. (Fortsetzung von Seite 149.) IV. Herstellung und Prüfung der Lackmuspapiere: Vf. giebt für Titrationsen von Bier dem geleimten Lackmuspapier den Vorzug vor dem Filtrierpapier. Eine genaue Vorschrift zur Bereitung eines Papiers von bestimmter Farbennuance läßt sich nicht geben, da man zu sehr von der Qualität des zu verwendenden Papiers, sowie des käuflichen Lackmus oder des käuflichen Azolitmins abhängig ist. Das einzig Richtige ist die Kontrolle des fertigen Papiers, d. h. die genaue Feststellung seiner Farbennuance durch Ermittlung der sogen. Neutralzahl. Vf. beschreibt sodann sein Verf. zur Herstellung von Lackmuspapier u. seine Methode der Kontrolle. Letztere hängt mit der Frage zusammen, ob sich mittels des Lackmusfarbstoffes eine quantitative Bestimmung von Alkaliphosphaten, bezw. freier Phosphors, ausführen läßt oder nicht. Diese bislang im verneinenden Sinne beantwortete Frage bejaht Vf. Die diesbezüglichen Vers., welche mit sechs verschiedenen Papieren (zwiebelrot, violettrot, rotviolett, blaviolett, violettblau u. blau) ausgeführt wurden, werden in der Arbeit eingehend beschrieben. (Fortsetzung folgt.) (Z. ges. Brauw. 20. 622—26. München.) HAEFCKE.

Adolf Ott, *Über die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten*. (Fortsetzung von vorst. Ref.) V. Prüfung von Malz und Würze auf ihren Säuregehalt. Früher nahm man an, daß die s. Rk. des Malzes und der Würze von freien SS., vornehmlich von Milchs. herrühre. Daß normale Malze, resp. Malzauszüge u. Würzen keine freien SS. enthalten, beweist ihr Verhalten gegen rotes Lackmuspapier. Kalte Malzauszüge, u. ebenso Würzen reagieren auf zwiebelrotem Lackmuspapier schwach aber deutlich alk., auf rotviolettem neutral u. nur auf blaviolettem u. blauem Papier sauer. Sie haben also amphotere Rk. Auch beim Ausschütteln eines Malzauszuges mit Ä. u. Abdunsten des letzteren erhielt Vf. keinen sauer reagierenden Rückstand. Vf. stellte fest, daß außer den Phosphaten noch andere Körper vorhanden sind in dem Malz, welche auf den Lackmusfarbstoff einwirken. Vermutlich sind die Amide, resp. Amidoes. als solche anzusprechen. Die Würze enthält keine freie S.; letztere entsteht erst bei der Gärung. —

In Malzauszügen wird der Eintritt der Endreaktion bei Anwendung von Phenolphthalein durch gewisse Körper erheblich verzögert. Es erscheint deshalb dieser Indikator zur Titration von kalten Malzauszügen u. Würzen nicht geeignet. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. 20. 633—36. München.)

HAЕFOKE.

Adolf Ott, *Über die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten.* (Forts. v. vorst. Ref.) VI. Titration von Bier, von einzelnen Bestandteilen desselben und von Gemischen dieser Bestandteile. Erkennung von Neutralisationsmitteln. Um den Einfluß der im Biere enthaltenen sauer reagierenden Bestandteile bei der Titration (bezw. Destillation) des Bieres auf das Resultat kennen zu lernen, wurden diese Bestandteile einzeln u. in Gemischen im reinen Zustande einer Prüfung unterzogen. Es wurde geprüft das Verhalten von Milchs., Bernsteins., Essigs. (bezw. Asparagin), sowie eines Gemisches von Monokaliumphosphat, Milchs., Bernsteins. u. Essigs. mit u. ohne Zusatz von Asparagin. — Verss. über die Säurebestimmung im Biere mit violettrottem und violettblauem Lackmuspapier ergaben, daß man mit letzterem den Säuregehalt eines Bieres mindestens doppelt so groß als mit ersterem findet. Die Differenz zwischen den mit diesen beiden Indikatoren erhaltenen Resultaten ist also bei normalen Bieren stets größer als die mit dem roten Papier allein gefundene Säuremenge. Diese Differenz steht in erkennbarer Beziehung zum Phosphorsäuregehalt des Bieres, hängt aber nicht allein von diesem ab. Der Gehalt an freier S. schwankt bei normalen Lagerbieren innerhalb sehr enger Grenzen u. steht, wie es scheint, in einer bestimmten Beziehung zum Extraktgehalt der Stammwürze, zu der Art des Malz- und Brauverfahrens, der Gärführung u. der Hefensorte. Auch die Gesamtsäure schwankt bei normalen Lagerbieren innerhalb engerer Grenzen, als man bisher glaubte. Die seither angenommene Grenzzahl für den Säuregehalt („die Gesamtsäure“) von Bier — 3 ccm N.-Alkali pro 100 g Bier bei Anwendung von „violetttem“ Lackmuspapier — erscheint zu hoch u. entspricht in mehrfacher Beziehung nicht der Wirklichkeit. Der Gehalt eines normalen Lagerbieres an freier S. erreicht nach Vf.'s Erfahrungen niemals eine Höhe von 1 ccm N.-Alkali, sondern bleibt hinter dieser Zahl meist erheblich zurück. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. 20. 649—53. München.)

HAЕFOKE.

Adolf Ott, *Über die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten.* (Forts. v. vorst. Ref.) Verss. mit sauer gewordenem Biere zeigten Vf., daß beim Gebrauch von violettrottem u. violettblauem Papier für die Titration des filtrierten u. von CO₂ völlig befreiten Bieres die Differenz zwischen den für beide Papiere verbrauchten Alkalimengen annähernd dieselbe bleibt in verschiedenen Zeitabständen, daß aber die für das violettrote verbrauchte Alkalimenge sich fortwährend steigert, u. die Zunahme der freien S. also mit diesem Indikator sehr genau nachgewiesen werden kann. Während bei normalem Bier die erwähnte Differenz ebenso groß ist als die für das violettrote Lackmuspapier verbrauchte Alkalimenge, ändert sich dieses Verhältnis beim Sauerwerden des Bieres erheblich. Zur Entscheidung der Frage: „Wann ist ein Bier für sauer zu erklären?“ empfiehlt Vf. folgendes Verf.: Man wendet bei der Titration des gänzlich kohlenensäurefreien Bieres sowohl rotes als blaues Lackmuspapier von möglichst genau festgestellter Farbennuance an, berechnet sodann die Differenz zwischen den beiden verbrauchten Quantitäten N.-Alkali u. vergleicht dieselbe mit der für das rote Papier verbrauchten Quantität N.-Alkali. Je mehr freie S. das Bier enthält, um so größer wird die beim roten Papier erhaltene Zahl im Vergleich zu der gefundenen Differenz sein. Zur Erkennung, ob ein Neutralisationsmittel zugesetzt ist, muß das Bier im Wasserdampfstrom für sich oder unter Zugabe von etwas N.-Schwefels. oder reiner Phosphors. destilliert werden. Entweder man destilliert je 100 ccm des Bieres — a. für sich u. — b. nach Hinzufügung von etwas N.-Schwefels. oder reiner Phosphors. in ganz

gleicher Weise, befreit die Destillate von CO_2 , titriert nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ N.-Alkali u. vergleicht die erhaltenen Zahlen mit einander; war das Bier mit einem Neutralisationsmittel versetzt, so wird bei b. eine größere Zahl erhalten werden. Oder man destilliert 100 oder 50 ccm des Bieres im Wasserdampfstrom, fängt mehrmals je 100 ccm des Destillates auf u. titriert, wie oben angegeben. Jedes Destillat enthält weniger Essigs. als das vorhergegangene. Sodann versetzt man das Bier mit etwas (1 ccm) N.-Schwefelsäure oder reiner Phosphorsäure u. destilliert weiter. Das nächste Destillat (100 ccm) wird, wenn ein Neutralisationsmittel zugesetzt war, einen auffallend hohen Gehalt an Essigs. zeigen; jedenfalls einen höheren als das vorhergegangene. (Schluß folgt.) (Z. ges. Brauw. 20. 667—68. München.) HAEFFKE.

Karl Amthor und Julius Zink, *Zur Beurteilung der Edelbranntweine*. Die bisher fast ausschließlich gebräuchlichen qualitativen Untersuchungsverf. lassen bei der Beurteilung in praxi, zumal vor Gericht, häufig im Stich. In Baden u. Elsaß-Lothringen bildet die Darst. der Edelbranntweine einen wichtigen landwirtschaftlichen Industriezweig. Die Verfälschung der Prodd. geschieht hauptsächlich durch Händler und besteht im Verschneiden mit Sprit, so daß Verschnittprodd. oft nur $\frac{1}{10}$ echten Destillate enthalten. Reine Kunstprodd. hat Vf. noch nicht bemerkt, jedenfalls sind dieselben in der großen Minderheit, da sich die spezifischen Bouquets von Kirschen-, Zwetschen-, Mirabellen-, Heidelbeerbranntwein nicht so gut nachahmen lassen, wie viele Fruchtbouquets. Zu ihrer Darst. stampft man die Beeren oder Früchte in Fässern ein u. überläßt sie der Gärung. Hierbei wird Vorsorge getroffen, den auf der Oberfläche entstehenden Hut von Schalen, Hefe etc. immer wieder unterzutauchen, damit das Bouquet normal entwickelt und die B. von Essigs. möglichst vermieden wird. Nach vollendeter Gärung wird das möglichst volle Faß zugeschlagen und die Maische, meist im Winter, gebrannt, da sich das Bouquet beim Lagern verfeinern soll. Je weniger Steine von Kirschen, Mirabellen, Schlehen und Zwetschen mit zerstoßen werden, desto feiner wird der Branntwein, da das Bouquet durch Bittermandelgeruch zu sehr verdeckt werden würde. Je nach der Gärführung wird der Gehalt an Essigs. und Essigäther sehr verschieden sein, endlich bedingt auch die Führung der Dest. gewisse Verschiedenheiten in der Zus. der fertigen Prodd. — Die Unters. der Edelbranntweine geschah nach folgendem Gange: 1. Alkohol. Wurde aus dem mit der WESTPHAL'schen Wage bestimmten D. berechnet. Wurde Fuselöl nach RÖSE bestimmt, so berechnete man A. außerdem aus dem pyknometrisch ermittelten D. des durch Dest. des Branntweins mit KOH erhaltenen Destillats. — 2. Säure. 50 ccm Branntwein werden mit $\frac{1}{10}$ N.-Alkali u. Phenolphthalein als Indikator titriert und das Ergebnis als Essigs. angegeben. — 3. Gesamttester. 50 ccm des Branntweins werden genau neutralisiert, mit 25—50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Alkali 15 Min. am Rückflußkühler erhitzt und mit $\frac{1}{10}$ N.-HCl u. Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Estersahl = Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Alkali pro 100 ccm Branntwein. — 4. Leichtflüchtige Ester. 50 ccm des auf das ursprüngliche Vol. aufgefüllten Destillats wie nach 3. behandelt. — 5. Fuselöl, nach RÖSE. — 6. Gesamt-HCN. Mindestens 100 ccm des Branntweins werden mit NH_3 stark alkal. gemacht, mit einer überschüssigen Menge Ag-Lsg. versetzt (3,1496 g AgNO_3 zu 1 l gel.; 1 ccm = 0,5 mg HCN) und sofort mit HNO_3 angesäuert. Man füllt dann auf 300 ccm auf, filtriert und titriert einen aliquoten Teil mit NH_4SCN u. Eisenalaun als Indikator zurück. — 7. Freie HCN. Mindestens 100 ccm des Branntweins werden im 300 ccm-Kolben mit überschüssiger Ag-Lsg. versetzt, zur Marke aufgefüllt u. filtriert. Im aliquoten Teil des Filtrats titriert man wie unter 6. zurück. — 8. Gebundene HCN. Ergiebt sich aus der Differenz von 6. u. 7. — 9. Benzaldehydcyanhydrin. Durch Multiplikation der gebundenen HCN mit 4,92. — 10. Rk. mit Anilinetat auf Furfural. 5 ccm Branntwein wurden mit 5 Tropfen farblosem Anilin und 8 Tropfen

furfurolfreier Essigs. vermischt. Nach 15 Min. vergleicht man die Tiefe der Färbung. — 11. Rk. mit Rosanilindisulfit auf Aldehyde. 5 ccm Branntwein werden mit 2 ccm SCHIFF'schem Reagens versetzt u. nach $\frac{1}{4}$ Stunde die Färbung verglichen. — 12. Wasserverdünnung. 10 ccm Branntwein werden mit dem gleichen Vol. W. gemischt und nach $\frac{1}{4}$ Stunde die Stärke der Trübung beobachtet. — Alle Edelbranntweine geben die Rkk. unter 10. und 11., solche, die diese Rkk. nicht liefern, sind mit A. gestreckt. Bei Rk. Nr. 12. geben echte Branntweine wenigstens Opaleszenz. Die Alkoholbestimmung durch Ermittlung von D. des Branntweins giebt 0,13 Volumproz. A. zu viel wegen des Estergehaltes etc. An S. fanden Vf. Gramme in 100 ccm: für Zwetschenwasser 0,0192—0,0810, Kirschenwasser 0,0114—0,1440, Heidelbeerbranntwein 0,0410—0,0930, Mirabellenbranntwein 0,0306—0,1338, Himbeerbranntwein 0,1389—0,2178 u. bei sonstigen Branntweinen 0,009—0,1932. Kirschen- u. Zwetschenwasser mit $<0,01$ g S. in 100 ccm ist als gestreckt anzusehen. — Die Esterzahl, das wichtigste Kennzeichen für eine stattgefundene Streckung, ergab sich bei:

	Kirschenwasser	Zwetschenwasser	Heidelbeerbranntwein
Minimum	8,6	12,65	9,85
Maximum	74,00	21,40	16,80
Mittel	20,42	16,65	13,05

	Himbeerbranntwein	Tresterbranntwein	Mirabellenbranntwein
Minimum	22,90	12,80	9,90
Maximum	26,90	78,73	32,10
Mittel	—	34,99	19,13

Kirschen- und Zwetschenwasser mit Esterzahlen <8 sind als gespritzt zu bezeichnen. — Fuselöl fand sich in allen Edelbranntweinen, u. zwar 0,0594—0,319 g in 100 ccm, und für einen Tresterbranntwein 0,6112 g in 100 ccm. Alle Edelbranntweine führen ferner freie und gebundene HCN, und zwar im Mittel:

	Gesamt-HCN. Milligramme in 100 ccm	Freie HCN. Milligramme in 100 ccm
Kirschenwasser	5,49	2,95
Zwetschenwasser	1,30	1,11
Mirabellenwasser	2,21	0,87
Schlehenwasser (eine Probe)	5,12	1,50

Cu war nicht in allen Branntweinen nachzuweisen. — Die Grenzzahlen sind nach Ansicht der Vf. mit großer Vorsicht aufzunehmen; eine Beanstandung hat nicht auf Grund eines Einzelbefundes, sondern nach dem ganzen chemischen Verhalten der betreffenden Probe zu erfolgen. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 632—71. Dezember 1897. Straßburg i. E. Lab. von K. ANTHOR.)
HEFELMANN.

H. Loesner, *Über die Prüfung von Ölfarben*. Bei Prüfung von Eisenfarben sollte Wert auf die Undurchlässigkeit gegen W. und Gase gelegt werden. Eine gute Ölfarbe soll nach dem Trocknen keine poröse, sondern homogene Schicht bilden. Vf. benutzt zur Prüfung nicht das W., sondern den Wasserdampf. Eisenbleche von

der Grösse 55/100 mm werden mit Sand und Smirgel vollkommen blank geputzt, mit der zu untersuchenden Farbe gestrichen und je 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Sie werden mit der Farbseite nach unten auf ein kochendes Wasserbad gelegt, nach 15 Stunden getrocknet, die Farbschicht mit Anilin abgelöst, mittels A. getrocknet und die Fläche auf Unversehrtheit geprüft.

Die „Säureechtheit“ beruht auf Unempfindlichkeit der Ölfarbe gegen verd. H_2SO_4 . Vf. prüft diese Eigenschaft gegenüber den Dämpfen von Salzsäure. — Zur Unters. von Rostschutzfetten, Lacken u. dgl. empfiehlt Vf. obige Dampfprobe. Die verschiedenen Vaselinesorten halten diese Probe nicht gleich gut aus, Schweinefett hält sich dabei besser, oxydiert sich aber mit der Zeit und ist nicht ganz säurefrei. Ein Rostschutzfett soll die Dampfprobe 4—5 Stdn. aushalten, während Ölfarben bei Einw. von wenigstens 12 Stdn. noch völlig intakt sein müssen. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 4. 329. 24/12. 1897.)

PROSKAUER.

Technische Chemie.

Richard Threlfall, *Die elektrolytische Behandlung von sulfidischen Erzen nach dem Verfahren von Ashcroft*. Nach diesem Verf. werden demnächst Erze aus den bekannten australischen Minen von Brocken Hill, welche ca. 30% Pb, 30% Zn und 25 Unzen Ag per Tonne enthalten, in Cockle Creek verarbeitet werden. Der Prozess verläuft folgendermaßen: das fein gemahlene und bei niedriger Temperatur geröstete Erz wird mit einer Leg. von Eisenchlorid, welcher 10 g Fe u. 1 Äquivalent Na_2SO_4 im l enthält, ausgelangt: $3\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{ZnCl}_2 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$. Hierbei werden etwas Fe, Mn und Spuren von Ag gel. Die Leg. wird darauf mit etwas Chlorkalk erhitzt u. das gel. Fe durch Zinkoxyd gefällt. Nach dem Passieren von Filterpreisen (die Prefakuchen werden mit dem ausgelangten Erze in Schmelzöfen auf Pb u. Ag verarbeitet) wird die Leg. mit Zinkstaub behandelt, wodurch alle Verunreinigungen außer Al u. Mn entfernt werden, u. ist dann nach dem Filtrieren zur Elektrolyse fertig. Zur Erzielung eines glänzenden harten Nd. von sehr reinem Zinn (Stromdichte 5 Ampères auf den Quadratzoll) werden Eisenanoden verwendet, welche für 1 Äquivalent Zn 1 Äquivalent Fe verlieren. Anolyten u. Katholyten sind durch poröse Diaphragmen (Segeltuch) getrennt. Die gereinigte Chlorzinkleg. fließt als Katholyt über dünne Zinkkathoden, geht dann über Eisenanoden, wo sie das Äquivalent an Fe für $\frac{2}{3}$ des ausgeschiedenen Zn aufnimmt u. schliesslich als Analyt über Kohleanoden, wo sie Cl, entsprechend $\frac{1}{3}$ des gefällten Zn, aufnimmt. Der elektrolytische Vorgang spielt sich in 3 Zellen A, B, C, welche durch eine poröse Scheidewand getrennt sind, ab; die Anoden in B u. C sind Gussisen, in A Kohle. Die Leg. fließt kontinuierlich über die Kathoden von A, B, C und zurück über die Anoden von C, B, A. Die Rk. in B und C ist: $\text{ZnCl}_2 + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{Zn}$ u. in Zelle A: $\text{ZnCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 = \text{Zn} + \text{Fe}_3\text{Cl}_8$. — Die gewonnene Eisenchloridleg., welche noch ca. $\frac{1}{3}$ des gel. gewesenen Zn enthält, geht zur Auslagerei zurück. Diese Prozesse spielen sich bei gewöhnlicher Temperatur ab. Die B. von freiem Al wird durch rasche Zirkulation und geeignete Stromregulierung unterdrückt. Die Abhandlung beschreibt ferner die technische Anlage unter Beifügung von Abbildungen. (Elektrochem. Zeitschr. 4. 189—96. 1/12. 1897.)

v. SODEN.

Charles A. Kohn, *Die Fabrikation und Eigenschaften des Carborundums*. Der Vf. beschreibt die Fabrikation des Carborundums durch die von ACHESON geleitete Gesellschaft, welche die Energie den Niagarafällen entnimmt. Das Rohmaterial wird aus 34,2 Tln. feingepulverten Koks, 54,2 Tln. Sand, 9,9 Tln. Sägespänen und 1,7 Tln. Salz dargestellt. Das Salz dient als Flussmittel und bietet ausserdem dadurch Vorteile, dass es die Trennung der einzelnen Schichten erleichtert. Die von den Säge-

spätem entwickelten Gase dienen dazu, die Masse so aufzulockern, daß das Kohlenoxyd, welches beim Prozeß entsteht, frei entweichen kann. Die Öfen werden nach jeder Charge abgebaut, so daß nur der Boden u. zwei Seitenwände erhalten bleiben. Sie bestehen aus Chamotte und sind 16 Fuß lang, 5 Fuß breit und 5 Fuß hoch. Die Kohleelektroden bestehen aus je 60 Kohlestäben von 30 Zoll Länge und kleinem Durchmesser, die außen durch Kupfer zusammengehalten und mit der Leitung verbunden werden. Zwischen die einzelnen Kohlestäbe wird Graphit gelegt, wodurch die Oxydation der Kohle verhindert wird. Man umgibt die Kohlestäbe an den Enden mit einer Schicht von mäßig grobem Koks, und ein Cylinder von 21 Zoll Durchmesser aus gleichem Material verbindet die beiden Elektroden, so daß der Strom leichter in Form einzelner Lichtbogen übertreten kann. Rings um diesen Kanal befindet sich das eigentliche Rohmaterial. Der zugeführte Strom hat eine Spannung von 2200 Volt, die durch einen Transformator und Regulator auf 85 bis 220 Volt heruntersetzt werden kann. Der Kontakt wird durch eine Salzsäure hergestellt, in welche die Kabel tauchen. Durch Heben oder Senken der Endplatten kann man den äußeren Widerstand variieren oder den Strom unterbrechen. Die gewöhnlichen Rheostaten u. Kontakte würden bei den starken Strömen zu gefährlich sein. Die Anfangsspannung ist 190 Volt, sie sinkt auf 125 Volt. Die Stromstärke beträgt zu Anfang 1700, am Schluß 6000 Amp. Die Charge beträgt 30 000 Pfund, woraus 6735 Pfund Carborundum u. 5000 Pfund amorphes Carbid gewonnen werden. Die Charge dauert 36 Stdn. 3—4 Stdn. nach Beginn der Arbeit ist die Kohlenoxydentwicklung sehr heftig. Das Gas wird angezündet, das Rohmaterial sinkt zusammen und wird nachgefüllt.

Nach Beendigung des Prozesses läßt man 24 Stdn. kühlen und baut dann den Ofen ab. Zu oberst findet sich eine wenig veränderte Rohmischung, die nur durch Sublimation aus dem Inneren an Salz angereichert ist. Darunter folgt eine Schicht von amorphem Carbid, dessen Menge etwa 40 % beträgt. Ziemlich scharf davon getrennt ist die Schicht von Carborundum, die den Kanal in einer Dicke von 10 bis 12 Zoll umgibt. Die Masse besteht aus glänzenden Krystallen, die bis $\frac{1}{8}$ Zoll groß sind, schön irisieren und meist stahlgrau, zuweilen durchsichtig sind. Das Carborundum des Handels enthält 62,70 % Si, 36,26 % C, 0,93 % Fe_2O_3 + Al_2O_3 u. 0,11 % MgO . Man kann durch Behandlung mit Säuren, namentlich mit Flußsäure daraus reines Carborundum von der für die Formel CSi theoretischen Zus. erhalten. Es hat D. 3,12, diamantartigen Glanz, hexagonale Krystallform und eine Härte, die näher an 10 liegt, als an 9. Diamant kann durch Carborundumpulver poliert werden. Der Preis ist noch 2—5 mal so hoch, als der des Smirgels. Trotzdem wird das Material vielfach in der Eisenindustrie, in der Porzellanmanufaktur, in der Schuhfabrikation zum Polieren der Sohlen etc. benutzt, weil es energischer wirkt und dadurch Zeit erspart. Das amorphe Carbid ist weich u. ohne praktische Bedeutung. (J. Soc. Chem. Ind. 16. 863—68. 30/11. Liverpool Section [29/10.*] 1897.) BODLÄNDER.

Spencer B. Newberry und W. B. Newberry, *Die Konstitution hydraulischer Cemente*. Nach LE CHATELIER besteht der Cement in seiner günstigsten Zus. aus einem Gemisch von Molekülen $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Es wurde geprüft, wie sich die reinen Aluminate und Silikate verhalten. Es ergab sich, daß ein Silikat mit drei Molekülen Kalk sehr beständig ist und gut erhärtet, während ein Silikat mit 3 $\frac{1}{2}$ Molekülen Kalk nicht volumbeständig ist. Ein Kalkaluminat mit 2 Mol. Kalk ist volumbeständig und erhärtet gut. Bei 2 $\frac{1}{2}$ Mol. Kalk ist das Prod. nicht volumbeständig. Die besten Cemente haben somit die Zus. $x(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + y(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$, wenn der Thonerdegehalt zwischen 2 und 12 % variiert. Man erhält den Kalkgehalt in Prozenten in einem Cement der günstigsten Zus., wenn man zu dem 2,8fachen des Prozentgehalts an Kieselsäure das 1,1fache des Gehalts an Thonerde

addiert. Eisenoxyd verbindet sich in ganz derselben Weise mit Kalk wie Thonerde. Es ist nicht nötig, bei dem geringen Eisengehalt der Thone auf ihn besondere Rücksicht zu nehmen. Die Alkalien spielen beim Brennen des Cements keine Rolle. Insbesondere befördern sie nicht die Einw. der Kiesels. auf den Kalk. Die Magnesia verbindet sich beim Erhitzen mit Kiesels., Thonerde oder Thon nicht und vermag daher nicht, den Kalk zu ersetzen. Man muß den Thonzusatz so berechnen, als wenn die Magnesia gar nicht vorhanden wäre. (J. Soc. Chem. Ind. 16. 886—94. 30/11. New York Section [22/11.*] 1897.)

BODLÄNDER.

B. A. Dixon, *Über die sogenannte auswählende Wirkung des Cyankaliums auf Gold*. Man nimmt vielfach an, daß das Cyankalium in verd. Legg. eine größere Affinität für Gold habe, als die beigemengten unedlen Metalle, daß aber in konzentrierteren Legg. das Umgekehrte der Fall sei. Es sind aber in den Golderszen die unedlen Metalle nicht in freiem Zustande vorhanden, sondern als Oxyde oder Sulfide. Dies gilt besonders für Eisen, Kupfer und Zink. Diese Verbb. werden vom Cyankalium weniger leicht angegriffen, als Gold in Ggw. von gel. Sauerstoff. Ist die Cyankaliumlg. sehr verd., so wird das Cyankalium hauptsächlich für die Auflösung des Goldes benutzt, so daß nicht viel für die Verbb. der unedlen Metalle übrig bleibt. Ist die Cyankaliumlg. aber sehr konzentriert, so werden auch sie gel., so daß das Verhältnis von gelöstem Gold zu gelöstem unedlen Metall sich umkehrt. (Inst. of Mining and Metallurgy [17/11.*]; Chem. News 76. 281—82. 10/12. 1897.)

BODLÄNDER.

G. Kroupa, *Beiträge zur Kenntnis der Verluste bei der chlorierenden Röstung der Erze*. Silber und ebenso Gold verflüchtigen sich bei der chlorierenden Röstung der Erze leicht zu einem erheblichen Teil, und zwar ist namentlich der reichliche Luftzutritt die Hauptursache dieser Verluste. Es wurde festgestellt, daß bei der Ohloration in STETEFELDT'schen Schachtflammöfen dieselbe außerdem auch in der Hauptsache erst auf den Kühlböden vollendet wird und später zurückgeht, wodurch das Ausbringen vermittels Natriumthiosulfatlg. nach dem Waschen erniedrigt wird. Dieses Zurückgehen der Ohloration erklärt MORSE folgendermaßen: Sollen durch Waschen die 1. Verbb. der unedlen Metalle beseitigt werden, so setzt sich das Chlorsilber mit unzersetzt gebliebenen Sulfiden unedler Metalle nach folgender Gleichung um:



Diese Deutung wurde durch Versa. bestätigt. Die Umsetzungen erfolgen in silberhaltigen Kochsalzlgg. rascher und energischer als in Hyposulfitlgg., es wurden während des Waschens bis 14% des Silbergehaltes in Leg. gebracht. Der im Waschwasser durch Schwefelnatrium zu erzielende Nd. ist wegen des mitgefällten Pb arm an Ag und daher kostspielig zu raffinieren. Ähnlich wie Schwefelzink wirkt auch Schwefelblei:



Diese Rk. sucht MORSE bei der Fällung des Waschwassers zu verwerten, indem er den vom Fällen einiger Posten Waschwassers herrührenden Nd. zur Fällung des weiteren Waschwassers benutzt. Es gelang auf diese Weise, ohne Verwendung von Na_2S das Waschwasser vollständig zu entsilbern. Natürlich erhöht sich hierbei auch der Gehalt des Nd. an Ag. Nach alledem empfiehlt sich bei der Chloration die Verwendung von Fortschaufeln an Stelle der Schachtflammöfen. (Österr. Z. Berg-Hütt. 45. 663—67. 10/12. 1897.)

HAZARD.

M. Netto, *Erwiderung auf die „Bemerkungen zur Trennung des Silbers vom Gold nach dem Verfahren von Netto“* (Erwiderung gegen WITTER und ZUSCHLAG. Berg.-Hüttenm.-Ztg. 56. 405; C. 98. I. 155). Da die Erze selten mehr als 15 g Gold

in der Tonne enthalten, beträgt der Gehalt der Extraktionslaugen kaum mehr als 10 g Gold im cbm. Aus einer so verdünnten Lsg. wird durch Salzs. das Silber vollständig frei von Gold ausgefällt. Nur wenn die Konzentration des Goldes in der Cyanidlsg. größer ist, oder wenn die Temperatur steigt, wird etwas Goldcyanür mitgerissen. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 56. 439. 24/12. 1897. Coblenz.) **BODLÄNDER.**

L. Beaudet, Einwirkung der schwefligen und der hydroschwefligen Säure auf reine und unreine Zuckerlösungen. Vf.'s Verss. ergaben, daß die schweflige S. keine nennenswerte zerstörende Wirkung auf reine Zuckerlsgg. während der ersten Stunden ihres Kontakts bei einer Temperatur von annähernd 55° ausübt; steigt die Temperatur jedoch, so nimmt die Zerstörung bei fortschreitender Temperatur sehr rasch zu, ebenso mit der Azidität u. der Dauer des Kontaktes, jedoch in letzterem Falle in abnehmender Progression, auch nimmt sie bei der Konzentration ab, wenn die Azidität pro 100 der Lsg. konstant bleibt, während sie zunimmt, wenn die Azidität pro 100 Zucker konstant bleibt. Schon sehr kleine Mengen von Unreinigkeiten hemmen die zerstörende Wirkung der schwefligen S. — Die hydroschweflige S. ist ohne zerstörende Einw. auf reine u. auf unreine Zuckerlsgg. (N. Z. Rüß.-Zucker-Ind. 39. 271—74. 1/12. 1897.) **HAEFCKE.**

Schiller-Tietz, Über die Stellung und Beurteilung der Maltonweine. Im ganzen spricht sich Vf. in gleichem Sinne wie **MÖSLINGER** und **LIST** zu der Malton- oder Gerstenweinfrage aus. **PASTEUR** erhielt bekanntlich durch Vergärung von Malzwürze mit Weinhefe ein weinartiges Bier (bière particulière vineuse), das dem Zythos oder Gerstenwein der Alten vollkommen entspricht. Indem **SAUER** die **PASTEUR**'schen Verss. weiter ausbaute, ist es ihm durch Vergärung der Malzwürze mit den rein gezüchteten Weinhefen bestimmter südlicher Weinlagen gelungen, ein weinartiges Malzgetränk vom Charakter der Traubensüdweine herzustellen. Die diätetische u. hygienische Würdigung der Maltonweine muß allein der Praxis überlassen bleiben, ein Verbot derselben zur Verwendung für medizinische Zwecke an Stelle der gebräuchlichen Südweine ist als eine grundsätzliche Bekämpfung jeder technischen Weiterentwicklung zu erachten und deshalb nicht zu billigen. Die Maltonweine sind als eigenartige Prodd. zu beurteilen, nicht aber nach veralteten oder doch dem Fortschritt der Zeit nicht genügend angepaßten Gesetzen. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 354—61. [Naturforschervers. Sekt. f. Agrikult. u. Nahrungsmittelchemie. Braunschweig. September 1897.] Kl. Flottbeck b. Hamburg.) **HEFELM.**

A. Schnell, Über 1893er Moselweine. In einem Vortrag hatte Vf. erwähnt, daß er unter den von ihm untersuchten, sicher naturreinen 1893er Weinen der Ober- u. Mittelmosel über 50% gefunden habe, die weniger als das vom Bundesrat verlangte Minimum von 0,14 g Mineralstoffen in 100 ccm aufwiesen. Die analytischen Belege werden in vorstehenden Mitteilungen durch eine tabellarische Übersicht über die Zus. von 40 1893er Moselweinen erbracht, welche alle analytischen Punkte berücksichtigt. Folgende Maxima und Minima sind von besonderem Interesse:

	Extrakt	Freie Säure	Extraktrest	Alkohol
Maximum	2,4180	0,8775	1,7655	8,98
Minimum	1,7000	0,5160	1,0990	5,89

	Glycerin	Asche	P ₂ O ₅	K ₂ O
Maximum	0,9544	0,1728	0,0312	0,0785
Minimum	0,5931	0,1160	0,0149	0,0422

	N	A. : Glycerin	Asche
Maximum	0,0334	100 : 12,1	Mittel: 0,1398
Minimum	0,0161	100 : 8,0	

Außer dem abnorm niedrigen Aschegehalt springt der niedrige Kaligehalt in die Augen, der vielleicht auf die allmähliche Erschöpfung des Bodens zurückzuführen ist. — Die nach SCHMITT bestimmten Esterzahlen, insbesondere die Werte der flüchtigen Ester zeigten keinerlei greifbaren Beziehungen zu dem Bouquetreichtum u. geschmacklichen Wert der Weine. (Z. f. öffentl. Ch. 3. 547—52. 8/11. [23/10.] 1897. Trier. Öff. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

W. Fresenius, *Über die Beurteilung der Süd- und Süßweine*. Referent begründet in eingehendster Weise folgende von einer Spezialkommission deutscher Önochemiker am 11. und 12. Juli 1897 in Stuttgart gefassten Beschlüsse: 1. Die Begutachtung der Süßweine hat sich in erster Linie darüber auszusprechen, ob ein konz. Süßwein vorliegt oder nicht. Sie hat ferner auf Grund der analytischen Daten eine Charakterisierung der Herstellungsart zu geben. Wenn die auf diese Weise erkannte Herstellungsart mit der im Ursprungsstande, aus dem der betreffende Wein seiner Benennung nach stammen soll, üblichen und erlaubten in Widerspruch steht, so hat Beanstandung einzutreten. — 2. Als charakteristische Kennzeichen sind hohes zuckerfreies Extrakt u. hoher Gehalt an P_2O_5 anzusehen. Für konz. Süßweine im 100 ccm ist mindestens zu verlangen 3 g zuckerfreies Extrakt (indirektes Extrakt nach HALLENKE-MÖSLINGER, Zucker als Invertzucker) (bei Ungarsüßweinen 3,5) und 0,03 g P_2O_5 (bei Ungarsüßweinen 0,055 g). — 3. Diese Kennzeichen sind nur in Verb. mit der Gesamtanalyse zu benutzen. — 4. Bei der Beurteilung der Süßweine ist der Glyceringehalt von wesentlicher Bedeutung, um einen Schluss auf den Grad der Vergärung der Weine zu gestatten. Ein nicht sehr früh gespriteter Süßwein soll mindestens 6 g Mostgärungsalkohol in 100 ccm enthalten. — 5. Die Bezeichnung Medizinalsüßwein hat keine wissenschaftliche Berechtigung, wenn sie aber gebraucht wird, so ist zu verlangen, daß ein konz. Süßwein vorliegt. — 6. Die bevorzugte Stellung der Xeres- (Sherry)-Weine im deutschen Arzneibuche ist nicht gerechtfertigt; Marsala, Port, Madeira, Goldmalaga und Capweine (als Trockenweine) können die Xeresweine vollkommen ersetzen. (Forsch.-Ber. Ab. Lebensm. u. ihre Bes. z. Hyg. etc. 4. 291—300. Nov. [2/8.*] 1897. Landshut. Wiesbaden. Lab. FRESSENIUS.) HEFELM.

W. Möslinger, *Die Beurteilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtige Säure*. Während die Bestimmung der gesamten Menge der flüchtigen SS. im Weine bisher keine großen Schwierigkeiten darbot, ergaben sich vor Gericht in der Beurteilung der Weine nach ihrem Gehalt an flüchtigen SS. starke Meinungskonflikte zwischen den lediglich nach der Kostprobe urteilenden Weinkennern untereinander wie auch mit den Analytikern. Durch Zufall erkannte Vf., daß die Unzuverlässigkeit der Zungenprobe mit dem nach Menge und Art verschiedenen Mineralstoffgehalt der betr. Weine in Beziehung steht. Je höher, bei sonst gleichen Verhältnissen, die Asche, und je höher in dieser Asche die Gesamtalkalinität und namentlich der Teil der letzteren ist, der den Bedarf der vorhandenen Weins. an Basis zur Weinsteinbildung überschreitet, desto weniger ist die vorhandene flüchtige S. durch den Geschmack erkennbar. Die theoretische Erklärung für die geringfügige Geschmackswirkung der flüchtigen S. bei Ggw. von reichlichen organisch sauren Alkalien trotz der Ggw. erheblicher Mengen anderer freier organischer, u. zwar stärkerer organischer SS., liegt nahe. Die Essigs. ist gerade in diesen Verdd. in ihrer Affinität keineswegs eine schwache S., sondern beteiligt sich erheblich an der Absättigung der Basen; vielleicht spielen auch noch die herabgeminderte Tension u. bestimmte physiologische

Momente mit. Als Referent der weinstatistischen Kommission über dieses Thema macht Vf. im Gegensatz zu den bisher kaum zur Anwendung gelangten Karlsruher Beschlüssen folgende Vorschläge: 1. Zu den regelmäÙig bei der Weinanalyse vorzunehmenden Bestimmungen gehört nach der amtlichen Vorschrift auch die Bestimmung der flüchtigen S. Die häufige Nichtbeachtung dieser Vorschrift hat derartige Abweichungen in der Beurteilung von Weinen seitens der Chemiker zur Folge, daß es wünschenswert erscheint, mit allem Nachdruck auf die Ausführung dieser Vorschrift hinzuwirken. Auch bildet die Bestimmung der flüchtigen SS. eines der wichtigsten Hilfsmittel, um über die Vorgänge bei der Darst., über den derselbigen Zustand und über die Haltbarkeit eines Weines Aufschluß zu erlangen. Die Bestimmung sollte daher nur dann unterbleiben, wenn besondere Umstände im einzelnen Falle ihr Ergebnis bedeutungslos erscheinen lassen. — 2. Zur Sicherung übereinstimmender Ergebnisse ist bei der vorschriftsmäÙigen Dest. der flüchtigen S. die lichte Weite der Einströmungsspitze für den Wasserdampf auf 1 mm zu bemessen. Ferner sind die Flammen derart zu regulieren, daß die erforderlichen 200 ccm Destillat in ca. 50 Min. erhalten werden, mit einem Spielraume von ca. 5 Min. — 3. Die Wahrnehmbarkeit des Stichegeschmackes in einem Weine hängt außer vom Gehalt an flüchtigen SS. unter anderem auch ganz wesentlich ab von seinem Gehalt an Mineralstoffen. Bei gleichem Gehalt an flüchtiger S. schmeckt der aschenreichere Wein weniger leicht stichig als der aschenärmere. Die Wahrnehmbarkeit des Stichegeschmackes wird ferner um so mehr herabgedrückt, je höher die Alkalinität der Asche ist, u. je mehr diese Alkalinität die Acidität des im Weine vorhandenen Weinstein übertrifft. Es soll deshalb bei der Beurteilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtiger S. von einer Äußerung über das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines Essigstiches seitens des Chemikers Abstand genommen werden. — 4. Normen für die Beurteilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtiger Säure: a. Das erste jugendliche Stadium des Weines ausgenommen, sollen deutsche Weißweine hinsichtlich der flüchtigen S. als normal gelten, wenn sie nicht mehr als 0,09, deutsche Rotweine, wenn sie nicht mehr als 0,12 g flüchtige S. in 100 ccm aufweisen. — b. Als nicht mehr normal, aber noch nicht zu beanstanden sollen deutsche Weißweine gelten, die zwar über 0,09, aber nicht über 0,12, deutsche Rotweine, die zwar über 0,12, aber nicht über 0,16 g flüchtige S. in 100 ccm enthalten. — c. Deutsche Weißweine, die über 0,12 und deutsche Rotweine, die über 0,16 g flüchtige Säure in 100 ccm enthalten, stellen keine normale Handelsware vor, sind gutschichtlich in dieser Weise zu bezeichnen und zu beanstanden, auch dann, wenn die Kostprobe nichts Auffälliges ergibt. — d. Ein Weißwein oder Rotwein ist dann als „verdorben“ im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen, wenn bei einem Gehalt von über 0,12, bzw. 0,16 g flüchtiger S. in 100 ccm auch die Kostprobe ganz zweifellos und überzeugend das Verdorbensein erweist. — e. Deutsche Edelweine u. Weine, die länger als zehn Jahre im Fasse gelagert haben, werden von den Bestimmungen a, b u. c nicht getroffen. Die Beurteilung derselben nach ihrem Gehalt an flüchtiger S. hat unter Berücksichtigung der besonderen, von Fall zu Fall verschiedenen Verhältnisse zu geschehen. — In der Diskussion trat man den Ausführungen des Vf.'s allenthalben bei. (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bes. z. Hyg. etc. 4. 329—41. [2/8.* 1897. Landshut.] Neustadt a. H.)

HEFELMANN.

Léon Dufour und Daniel, *Einfluß des Wismutsulnitrats auf das Sauerwerden des Obstweines*. Die Unters. der Vf. führen zu dem Resultat, daß bei dem der Luft ausgesetzten Obstwein der Zusatz von Wismutsulnitrat das Fortschreiten der Essigbildung bedeutend verzögert. Es ist daher vorteilhaft, sobald der Obstwein sauer zu werden beginnt, denselben ca. 10 g Wismutsulnitrat pro Hektoliter zuzusetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1125—28. [20/12.* 1897.] Fontainebleau. Lab. von G. BONNIER.)

HESSE.

Alfred Jörgensen, *Ein historisches Supplement zu Dr. J. Behrens' Abhandlung: „Die Reinhefe in der Weinbereitung“*. BEHRENS (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 8. II. Nr. 13. 14; C. 97. II. 650. 921) begann seine Darst., daß er REES als den ersten bezeichnete, der auf die Reinhefe für das Gärungsgewerbe hinwies. Nach Vf. ist dies nicht zutreffend. Auch PASTEUR wandte nicht eine einzelne Art bei seinen Verss. an, obgleich derselbe angibt, die Hefe „gereinigt“ zu haben. HANSEN hatte bereits nachgewiesen, daß die von PASTEUR vorgeschlagene chem. Reinigung der Hefe in den Brauereien sogar ein Überhandnehmen der Krankheitskeime bewirkte. BEBSCH steht auf dem Standpunkte PASTEUR's und versteht unter reiner Hefe eine solche, die nur aus Alkoholzellen besteht. Die wissenschaftliche Grundlage für die „Reinhefe“ in individuellem Sinne rührt erst von HANSEN (1883) her, welcher die Arten voneinander trennte. Der erste, welcher die Frage betreffs der Anwendung des neuen Systems auf die Weingärung einer wissenschaftlichen Behandlung unterwarf, war MARX (1888); von HANSEN ist also auch die ganze Bewegung für die Weingärung ausgegangen, da MARX seine Unterss. im Lab. des letzteren ausführte. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 662—66. Kopenhagen.)

PROSKAUER.

H. Becker, *Die Reinhefe in der Weinbereitung*. Vf. wirft BEHNENS (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 3. II. Nr. 13—15; C. 97. II. 650. 921) in der Zusammenstellung seines Referates u. a. Mangel an Objektivität vor, da derselbe eine vom Vf. (1893) veröffentlichte, denselben Gegenstand behandelnde Broschüre als wissenschaftlich wertlos bezeichnet. Neben den Auseinandersetzungen über diesen Punkt widerlegt Vf. die Bedenken, welche BEHNENS u. a. gegen die von ihm angegebene Thatsache, daß Reinhefen Essigs. in verschiedenen Mengen bilden können, geäußert hat. Um zu zeigen, auf welchen umfassenden eigenen Unterss. seine damaligen (1893) Angaben beruhen, läßt Vf. schließlic die Zusammenstellung eines Teiles jener Unterss. folgen und fügt noch einige zahlenmäßigen Befunde aus den Jahren 1895/96 zur Bestätigung der früheren Ermittlungen an. Diese Tabelle giebt die chem. Zus. der mit verschiedenen Heferassen erzeugten Weine an. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 667—71. Frankfurt a/M.)

PROSKAUER.

J. Behrens, *Die Reinhefe in der Weinbereitung*. Eine Erwiderung auf vorstehendes Referat von BECKER, das neue wissenschaftliche Thatsachen nicht enthält. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 671—74. Karlsruhe.)

PROSKAUER.

H. Becker, *Erwiderung*. Die Abhandlung bildet eine kurze Antwort auf das vorstehende Referat von BEHNENS, in der die vom Vf. in seiner ersten Erwiderung angeführten Punkte von neuem diskutiert werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 3. II. 674.)

PROSKAUER.

Max Weger, *Sikkative und Firnisse*. Die Ansprüche, die im allgemeinen an das feste Sikkativ gestellt werden, sind im erhöhten Maße bei den flüssigen Sikkativen berechtigt. Flüssiges Sikkativ soll selbst hell sein und soll kein Verdicken der Ölfarben hervorrufen. Die Hauptklassen der l. Sikkative sind die Linoleate und und die Resinate. Das Ausgangsmaterial für die Linoleate, das Leinöl, ist durch K. HAZURA (Z. Angew. Ch. 1888. 312) genügend charakterisiert, jedoch beziehen sich die Angaben nur auf eine einzige Sorte Leinöl, während notorisch reine Leinöle des Handels unter sich recht große Unterschiede in chemischen Daten zeigen. Noch unklarer liegen die Verhältnisse beim Kolophonium, dem Ausgangsmaterial für die Resinate. Selbst Handelssorten desselben Typus zeigen in Säure-, Verseifungs- und Esterzahl Differenzen von 5%. So fand Vf. für normales amerikan. Kolophonium die Säurezahlen 153,8—169,4, die Verseifungszahlen 165,2—176,1 u. die Esterzahlen 5,5—11,8. Diese Abweichungen können durch einen wechselnden Gehalt an flüchtigen

äth. Öl, Unverseifbarem, Estern, durch verschiedenen Anhydrierungsgrad, durch Ggw. anderer SS. als der Abietins. etc. bedingt sein. Nimmt man für die SS. aus Leinöl die Säurezahl 198, für die SS. aus den gewöhnlichen Kolophoniusorten 170 an, so ergeben sich für Linoleate mit $\pm 2\%$, für Resinate mit $\pm 5\%$ Schwankungen folgende Metallgehalte:

Leinölsaures Mn^{II}	8,9%, Mn	Harzsaures Mn^{II}	7,7%, Mn
„ Mn^{III}	6,1 „, Mn	„ Mn^{III}	5,3 „, Mn
„ Pb	26,9 „, Pb	„ Pb	24,0 „, Pb

Abgesehen von den komplizierten Einw. der verschiedenen Bereitungsart, Temperatur, Oxydation etc. ist zu berücksichtigen, daß unter den meisten Verhältnissen keine absolut vollständige Verb. von Basis und S. eintritt, daß vielmehr auch bei Überschuß an Basis unverbundene S., resp. Glycerid zurückbleiben. Bei forzierter Darst. werden anscheinend übermäßige Mengen Metall gebunden. Am wirksamsten müßte ein Sikkativ sein, wenn es bei völligem Mangel an unl. Basis möglichst viel verbundenes Metall gel. enthält, in praxi ist jedoch, z. B. bei den Resinaten, ein Harzüberschuß von Wert, wenn das Sikkativ bei möglichst niedriger Temperatur im Leinöl l. sein soll. Ein Sikkativ ist niemals allein nach der Analyse zutreffend zu beurteilen, die praktische Prüfung ist vielmehr stets ausschlaggebend. Analytisch ist zunächst der Gehalt an chemisch gebundenen u. an unwirksam suspendierten Basen festzustellen. Letztere lösen sich ebensowenig in Leinöl, resp. in Terpentinöl, bei 150°, wie in Ä. oder Chlf. Eine Ausnahme hiervon machen nur Stearinate u. holzölsäure Salze. — Analytischer Gang. Nachdem man durch Prüfung auf Glanz, Geruch u. Härte entschieden hat, ob ein Resinat oder ein Oleat vorliegt, untersucht man zunächst die Art des Öles, ob Leinöls., Öls., Stearins. etc. vorliegt, und stellt die Art der Basis fest. Alsdann bestimmt man durch Behandlung mit Ä., bei Bleiresinaten mit Chlf. einestells die l. Mineralstoffe u. zur Kontrolle die Gesamtmineralstoffe, die auf Pb, Mn, Ca, Ba, Mg, Zn, Fe u. Cu zu prüfen sind. Bei Abwesenheit von Harzestern kann man aus den für die l. Basen ermittelten Werten annähernd den Gehalt an freiem Harz oder Leinöl berechnen. Ein Verf. zur direkten Bestimmung des freien Harzes oder Leinöls fehlt noch. — Verfälschungen bei Resinaten sind nicht bekannt, Linoleate sind dagegen mit 50% Ca-Resinat verfälscht bemerkt worden. Zum Nachweis solcher Verfälschung dient am einfachsten das Butterrefraktometer, nachdem man die SS. isoliert hat, auch das umständlichere TWITSCHELL'sche Verf. (Schluß folgt.) (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 4. 301—4. 20/11. 1897. Leipzig.)

HEFELMANN.

Max Weger, Sikkative und Firnisse. (Schluß v. vorst. Ref.) Zur Beurteilung der Firnisse für praktische Zwecke reicht die Analyse nicht aus. Diese erlaubt nur den Grad der Verfälschung zu bestimmen, woraus sich sichere Schlüsse auf die Widerstandsfähigkeit gegen Wind und Wetter nicht ziehen lassen. Die Anstrich-(Trocken-)probe besteht also nach wie vor zu Recht. Nach einer Übersicht über die zur Zeit gebräuchlichen physikalischen und chemischen Untersuchungsverfahren und einer abweisenden Kritik der AMSEL'schen Angaben über die Unterscheidung gekochter und ungekochter Firnisse mittels der Wasserrk. geht Vf. noch auf das Verf. der Firnisbeurteilung mittels Bestimmung der O-Aufnahme ein. Dieses Verf. verspricht nur Aussicht auf Erfolg, wenn in möglichst dünner Schicht unter stets gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet wird. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 4. 313—16. 5/12. 1897. Leipzig.)

HEFELMANN.

Walther Lippert, Zur Kenntnis der Leinölfirnisse und Ölfarben. Vf. polemisiert gegen die von AMSEL (Chem.-Ztg. 21. 690; C. 97. II. 818) vorgeschlagene sogen. „Zinkwelsreaktion“ zur Unterscheidung von Harzöl u. Mineralöl, bezw. zum

Nachweis von Baumwollsaamenöl in Leinölsfirnissen. Vf.'s Verss. über diesen Gegenstand, welche noch nicht vollständig abgeschlossen sind, haben bislang gezeigt, daß der Nachweis einer Verfälschung von Firnissen mit Harzölen oder Kottonöl nicht mit Hilfe der gedachten Rk. möglich ist. Vf. sucht die Ursache der Verdickung in einer Vereinigung der Metalloxyde mit etwa im Farbenvehikel vorhandenen freien SS. Die Resultate der bisherigen Verss. sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Z. angew. Chem. 1897. 779—82. 15/12. [Nov.] 1897. Halle a. S.) **HAERFKE.**

Giuseppe Teyzeira, *Charakteristik der hauptstädtlichen Teerfarbstoffe*. Fortsetzung der früher begonnenen (Boll. Chim. Farm. 36. 580; C. 97. II. 992) tabellarischen Zusammenstellung. (Boll. Chim. Farm. 36. 673—76. 15/11. 1897. Perugia.) **FROMM.**

Sigismund Lang, *Synthetischer und Pflanzenindigo*. Gegen Mitte dieses Jahres brachte die Badische Anilin- und Sodafabrik unter dem Namen „Indigo-Rein“ zum Preise von 17 Mark pro Kilogramm synthetischen Indigo mit dem Bemerkten in den Handel, daß derselbe im Preis erfolgreich mit dem natürlichen Indigo konkurrieren könne. Vf. hat nun das Verhalten des künstlichen Prod. in der Küpe untersucht und die Kosten dieses Prod. mit den in der letzten Campagne in Calcutta bezahlten Preisen verglichen, endlich auch geprüft, welche Rückwirkungen die Anwendung desselben auf Handel, Industrie u. Landwirtschaft zur Folge haben dürfte. — A. Verhalten in der Küpenfärberei. Der Pflanzenindigo enthält 20—80%, Indigotin, 2—10%, Indigorot, 1—6%, Indigobraun, 2—5%, Indigoleim, 3—20%, Asche u. endlich 3—6% W. Die chemische Konstitution des Indigorots, Indigobrauns u. Indigoleims sind noch unaufgeklärt. Das Indigorot spielt nun eine wichtige Rolle in der Färberei: es fördert ungemein die wichtige Fixierung des Indigoblaues auf der Faser. Es giebt ohne Indigorot in der Küpe kein gut fixiertes Indigoblau. Die erforderliche Menge des Indigorots hängt aber von dem speziellen Gebrauchszweck, der Natur der Textilfasern etc. ab. Das „Indigo-Rein“ enthält ca. 97% Indigo, der Rest ist W. und Asche, jedoch kein Indigorot. Wenn nun Javaindigo wegen seines geringen Indigorotgehaltes unbrauchbar ist, so folgert Vf., daß das Indigo-Rein noch weniger genügen kann. Es giebt wohl eine rasche Färbung in der Küpe, allein das Blau ist nicht fixiert. Der Mangel soll nach Angabe der Bad. Anilin- u. Sodafabrik durch Zusatz von Indigoleim u. Türkischrotöl ersetzt werden, wodurch jedoch die Küpenführung erschwert wird. — B. Wie verhalten sich die Kosten des Prod. der Bad. Anilin- u. Sodafabrik zu den in der letzten Campagne in Calcutta bezahlten Preisen. Der Preis pro 1 kg Indigotin stellte sich für die in Mitteleuropa gangbaren Sorten, mit einem Rendement von 47,5—65%, auf 12,5—15,75 Mark, in den besten Sorten auf 16,5 Mark pro 1 kg, also um 7,5—27%, billiger als das Indigo-Rein, selbst wenn dieses statt zu 97% voll zu 100% Indigotin angenommen wird. Die Produktion der Bad. Anilin- u. Sodafabrik für 1898 wird nur 1200 Kisten ostindischen Indigos gleichkommen, während Calcutta im Durchschnitt der letzten 25 Jahre allein 32 500 Kisten Indigo pro Jahr exportiert. — C. Welche Rückwirkungen dürfte die Anwendung des Indigo-Rein der Bad. Anilin- u. Sodafabrik auf Handel, Industrie und Agrikultur zur Folge haben? Selbst im Auslande sind ca. 1/4 des Indigohandels in deutschen Händen, auch am kontinentalen Zwischenhandel ist Deutschland hervorragend beteiligt. Der deutsche Handel würde daher in erster Linie die Kosten des Ausfalles des Pflanzenindigos zu zahlen haben. Zur Darst. des Indigo-Reins müßte aber ein Teil des Bzls. aus dem Ausland bezogen werden, und schließlich würden die indischen Indigoplantagen den Getreidebau aufnehmen müssen und einen Druck auf die Preisbildung des Getreides im Weltmarkte ausüben. (Chem.-Ztg. 21. 961—62. 17/11. 1897.) **HEFELMANN.**

Neue photographische Entwickler. Aceton kann als Ersatz der Alkalien in alkal. Entwicklern benutzt werden u. läßt sich namentlich mit Pyrogallol zusammen

brillant verarbeiten (Normalentwickler: 100 ccm W., 5 g entwässertes Natriumsulfit, 10 g Aceton, 1 g Pyrogallol). — *Diphenal* (= *Diamidomdiphenyl*) verbindet die Annehmlichkeiten des Rhodinals mit den guten Eigenschaften des Eisenoxalat- und Pyrogallolentwicklers. — *Ortol* (HAUFF, FEUERBACH) ist eine Verb. von 2 Molekülen Methyl-o-amidophenol und 1 Mol. Hydrochinon und zeichnet sich, besonders auf Zusatz von wenig KBr, durch verlangsamte Entw. gut gedeckter Negative aus. Entwicklungskraft zu der des Pyrogallols 10:8. Ortol, zeichnet sich ferner durch große Ergiebigkeit aus. (Pharm. Centr.-H. 38. 856—57. 16/12. 1897.) v. SODEN.

M. Heilbronner, Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Bromsilbergelatine. Man trifft häufig die Anschauung vertreten, als ob die Härtung mit Formaldehyd Anlaß zur Farbschleierbildung auf den Platten gebe. Vf. hat unbelichtete und belichtete Platten vor und nach dem Entwickeln 6 Min. lang in käuflicher Formalinlsg. gebadet, dann mit W. gewaschen und in 4% ig. Rodinallsg. 120 Sek. lang entwickelt, schließlich 10 Min. im Fixierbad belassen. Vor dem Entwickeln dringt sowohl der Entwickler, als das Natriumthiosulfat sehr schwer in die Schicht ein, während dies ganz normal geschieht, sobald erst das Negativ fixiert und dann gehärtet ist. Das ist bei unbelichteten u. belichteten Platten, sowohl, als bei Verwendung verschiedener Entwickler der Fall. Die vor dem Entwickeln in Formalin gebadeten Platten zeigten auf der Schicht eine eigenartige Netzstruktur, die auf mechanischem Wege nicht zu entfernen war, ebenso war auf der Gelatine reduziertes Silber bemerkbar, das durch Waschen nicht entfernt werden konnte.

Die B. eines Farbschleiers durch die Härtung mit Formalin wäre möglich, wenn der Formaldehyd mit dem Entwickler eine Kondensation im chem. Sinne einging. Da eine Mischung des Aldehyds mit dem Entwickler (Rodinal oder Diphenal) aber dennoch das Bild entwickelt, wenn auch der Vorgang sich etwas langsamer vollzieht, so findet die gedachte Kondensation nicht statt. Deshalb erscheint die Annahme berechtigt, daß die event. stattfindende Farbschleierbildung auf die bekannten Ursachen, verschiedene während der Entw. entstehende Oxydationsstufen des Entwicklers selbst, zurückzuführen ist. Vf. giebt schließlich ein Verfahren an, wie man die Schicht übertragen kann, eine Methode, die sich für die Tropenphotographie besonders eignet, da die Mischung von Formalin (10 ccm) mit Entwickler (4 ccm 4% ig. Rodinallsg. u. 5 ccm 5% ig. Diphenallsg.) sehr lange haltbar ist, und man mit der Entw. zugleich eine Härtung erlangt. (Phot. Arch. 38. 166—68. 20/11. 1897.) PROSKAUER.

Leopold Gans, Über leichtes Campheröl als Petroleumzusatz. Dasselbe erhöht die Leuchtkraft des Petroleums etwas, bewirkt eine helle, weiße Flamme, vermindert die Flammenhöhendepression, erhöht jedoch den Petroleumverbrauch. D¹⁵. 0,886. Säurezahl 0,7. Es gingen bei der Dest. nach ENGLER's Verf. über: bis 180° 81,8 Gewichts-% (Hauptanteil bei ca. 172°) von 180—200° 12,9%, über 200° 4,9%. Verlust 0,4%. Flammpunkt nach TREUMANN 52°, Zündpunkt 60°. Das Öl färbt sich beim Schütteln mit H₂SO₄ (D. 1,53) orangerot, mit HNO₃ erst rot, schließlich braun. Mit HNO₃ tritt heftige Rk. ein; mit KOH-Lsg. verharzt es. Hiernach ist es im Petroleum leicht nachzuweisen. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 4. 304. 20/11. 1897. Triest.) HEFELMANN.

Bibliographie.

- Fleurent, E.**, Manuel d'Analyse chimique appliquée à l'examen des Produits industriels et commerciaux. Paris 1897. gr. in-8. 582 pg. av. 101 figures. toile. Mark 10,50.
- Garçon, J.**, La Pratique du Teinturier. Volume III: Les recettes types et les Procédés spéciaux de Teinture. Paris 1897. 8. XVII et 342 pg. av. figures. M. 7,50.
L'ouvrage complet, 3 volumes. 1893—97. 160, 407 et 359 pg. av. figures. M. 19.
- Harnack, E.**, Die Hauptthatsachen der Chemie, für das Bedürfnis des Mediziners, sowie als Leitfaden für den Unterricht zusammengestellt. 2., neubearbeitete Auflage. Hamburg 1897. 8. VIII u. 156 SS. Leinenband. Mark 2,50.
- Jahresbericht über die Untersuchungen u. Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Zuckerfabrikation.** Begründet von K. STAMMER, herausgegeben von J. BOCK. Jahrgang 36: 1896. Braunschweig 1897. gr. 8. XI u. 487 SS. mit 45 Holzschnitten. Leinenband. Mark 12.
- Jones, B. H.**, Asbestos and Asbestic. Their properties, occurrence and use. London 1897. 8. 380 pg. with 10 plates and illustrations. cloth. Mark 16,50.
- Krüsa, H.**, Bericht über die Arbeiten der Lichtmeß-Kommission des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern. München 1897. gr. 8. 116 SS. mit 1 Bildnis und 35 Holzschnitten. Mark 2.
- Lommel, E. v.**, Lehrbuch der Experimentalphysik. 4. Auflage. Leipzig 1897. 8. IX u. 558 SS. mit 1 Spektraltafel u. 430 Holzschnitten. Mark 6,40.
- Lossen, W.**, Ausbildung und Examina der Chemiker. Heidelberg 1897. gr. 8. 56 SS. Mark 1.
- Medicus, L.**, Einleitung in die chemische Analyse. (4 Hefte.) Heft III: Kurze Anleitung zur Gewichtsanalyse. 3. Auflage. Tübingen 1897. 8. VIII u. 184 SS. Mark 2,80.
- Minet, A.**, Les Fours électriques et leurs Applications. Paris 1897. 8. 178 pg. av. figures. Mark 2,20.
- Oechaner de Coninck, W.**, Cours de Chimie Organique. Supplément. Paris 1897. gr. in-8. 351 pg. Mark 8,50.
L'ouvrage complet, 2 volumes et supplément, 1893—97. 1000 et 351 pg. M. 25.
- Ostwald, W.**, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, elementar dargestellt. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1897. 8. X u. 200 SS. Mark 5.
- Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften.** Herausgegeben von A. J. v. OERTTINGEN. Nr. 92: KOLBE, H., Über den natürlichen Zusammenhang der organischen u. unorganischen Verbindungen. (1859.) Herausgegeben von E. v. MEYER. 42 SS. Mark 0,70.
- Palagi, F.**, Nozioni elementari di Chimica inorganica et organica. 4. edizione accresciuta e corredata. Torino 1897. 8. 246 pg. Mark 2,80.
- Pélessier, O.**, Praktisches Handbuch der Acetylenbeleuchtung und Calciumcarbidfabrikation. Übersetzt von A. LUDWIG. Berlin 1897. 8. Leinenband. Mark 6.
- Pfeffer, W.**, Pflanzenphysiologie. Ein Handbuch der Lehre vom Stoffwechsel und Kraftwechsel in der Pflanze. 2., völlig umgearbeitete Auflage. (2 Bände.) Band I: Stoffwechsel. Leipzig 1897. gr. 8. X und 620 SS. mit 70 Holzschnitten. Mark 20.
- Philips, B.**, Hilfsbuch für chemische Praktikanten. Stuttgart 1897. gr. 8. VIII u. 330 SS. mit 263 Holzschnitten. Mark 8.
- Pohl, J.**, Wie gelangen wir zu neuen Arzneimitteln? Prag 1897, gr. 8. 10 SS. Mark 0,30.
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.** Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band II. Heft 10 und 11: Aisinmann, S., Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. Stuttgart 1897. gr. 8. SS. 325 bis 400 mit 31 Abbildungen. Mark 2.
- Sykes, W. J.**, Principles and Practice of Brewing. London 1897. 8. 532 pg. with illustrations. cloth. Mark 21,80.

- Toldt, F.**, Die Chemie des Eisens. Tabellarische Zusammenstellung der dem Eisen beigemengten Elemente, u. deren Einfluss auf die Eigenschaften dieses Metalles. Leoben 1897. gr. 8. Mit 3 Tafeln. Leinenband. Mark 3.
- Wolff, E.**, Düngerlehre. Mit Einleitung über die allgemeinen Nährstoffe der Pflanzen und die Eigenschaften des Kulturbodens. Gemeinverständlicher Leitfaden der Agrikulturchemie. 13. Auflage, neu bearbeitet von J. H. VOGEL. Berlin 1897. 8. Leinenband. Mark 2,50.
- Wüllner, A.**, Lehrbuch der Experimentalphysik. 5., vielfach umgearbeitete u. verbesserte Auflage. (In 4 Bänden.) Band III: Die Lehre vom Magnetismus und von der Elektrizität; mit einer Einleitung: Grundzüge der Lehre vom Potential. Leipzig 1897. gr. 8. XV u. 1414 SS. mit 341 Holzschnitten. Mark 18.
- Band I u. II: Allgemeine Physik u. Akustik; Lehre von der Wärme. 1895—96. 1012 u. 946 SS. mit 452 Holzschnitten. Mark 24.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Verfahren u. Apparate n. gen. **Fritz Thiemann**, Schottwitz b. Breslau, *Verfahren zum Abdampfen, Verkohlen oder Veraschen*. Man läßt die zu verdampfende Fl. in einem Schachtofen über darin aufgeschichtete Kugeln laufen, während ihre Heizgase von unten her entgegenströmen. Haben sich die Kugeln, deren Material sich der zu verdampfenden Fl. anpassen muß, mit einer Kruste überzogen, so versetzt man sie durch geeignete Vorrichtungen in rotierende Bewegung, wodurch die Krusten abgestoßen werden, oder man entnimmt dem Ofen die unteren Kugeln, um sie nach erfolgter Reinigung oben wieder zuzufügen. (Patentbl. 18. 765. DRP. 94 499. 15/1. 97.)

T. C. Nielsen, Hjørring, Dänemark, *Vorrichtung zum Kontrollieren der Temperaturen erdörmter Flüssigkeiten*. (Patentbl. 18. 804. DRP. 93 266. 27/10. 96.)

Ewald Goltstein, Bonn a. Rh., *Vorrichtung zur Verhütung der Beschädigung von Gefäßen beim Gefrieren ihres flüssigen Inhalts*. Die Vorrichtung besteht darin, daß in der Fl. Hohlkörper aus Metall, etwa in Dosenform, angeordnet werden, die bei der Volumvergrößerung infolge Gefrierens der Fl. zusammengedrückt werden können und so das Platzen des Gefäßes verhindern. Zu dem Zweck sind die Metall-dosen elastisch sammendrückbar. Sie können nach dem Auftauen unter der Wirkung von im Inneren angebrachten Federn ihr früheres Volum wieder einnehmen. (Patentbl. 18. 813. DRP. 93 728. 22/4. 96.)

Thomas Telfer Oliver, Chicago, *Rotierende Trockentrommel*. (Patentbl. 18. 812. DRP. 93 833. 3/6. 96.)

Aufbereitung. **Heinrich Altena**, Zeche Courl, Courl bei Dortmund, *Trocken-sumpf*. (Patentbl. 18. 815. DRP. 93 204. 24/5. 96.)

Elektrochemie. **A. F. Cothias**, Ivry-sur-Seine, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzielung poröser Gußstücke*. In das geschmolzene Metall wird beim Eingufs in die Form eine geeignete Fl. tropfenweise oder ein Gas-, bezw. Dampfstrom eingeführt. (Patentbl. 18. 802. DRR. 93 182. 3/1. 97.)

J. Kernal, Schlachtensee b. Berlin, und **Josef Hesse**, Fürth in Bayern, *Verfahren und Gießform zur Herstellung von Akkumulator-Rippenplatten mit nach außen verengten Nuten*. Zur Herstellung von Akkumulator-Rippenplatten mit nach außen verengten Nuten werden die Platten in Kreis- oder Bogenform gegossen, bei welcher die zwischen den unterschrittenen Rippen befindlichen Nuten außen nicht enger als innen sind und demnach die unmittelbare Abnahme der Formteile aus denselben gestatten. Darauf werden diese in ebene Form aufgebogen, wobei die Rippen an den Spitzen näher zusammenrücken und dadurch die Nuten nach außen verengt werden. (Patentbl. 18. 791. DRP. 93 574. 24/12. 96.)

J. Kernaull, Schlachtensee b. Berlin, und **Josef Hesse**, Fürth in Bayern, *Gießform zur Herstellung von Akkumulator-Rippenplatten mit nach außen verengten Nuten*. Die Schienen werden an der Innenseite mit nach der Spitze verjüngten, runden oder eckigen Zähnen oder Warzen versehen, wodurch in der gegossenen Platte entsprechende Durchbrechungen entstehen, welche sich gegen die Rückseite hin verjüngen, also im Gegensatz zu den von der Vorderseite her unterschrittenen Rippen von der Rückseite aus unterschritten sind, so daß die erhaltene Platte von beiden Seiten unterschrittene Nuten, bezw. Aussparungen besitzt. (Patentbl. 18. 802. DRP. 93 985. 14/1. 97. Zus.-Pat. zu 93 574. 24/12. 96; vgl. vorstehend.)

Federico Pescetto, Turin, *Verfahren zum Gießen von Gitterträgern für elektrische Stromsammler*. Das Verfahren zum Gießen von Gitterträgern für elektrische Stromsammler besteht darin, daß man eine Anzahl entsprechend gestalteter Formplatten aus Papiermasse, Gips, Preßpappe o. dgl. über einander schichtet, dieselben mit einem Rahmen von geeigneter Größe und seitlichen Abdeckungsplatten umgibt, dann die Formplatten mit flüssigem Metall umgießt und den so erhaltenen Metallblock mittelst einer Säge derart zerschneidet, daß die verwendeten Formplatten zerkleinert und aus den einzelnen Gitterträgern entfernt werden. (Patentbl. 18. 802. DRP. 93 984. 20/6. 96.)

Charles Pollak, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Gießen von porösem Metall, insbesondere für Akkumulatorplatten*. Das Verfahren zum Gießen von porösem Metall, insbesondere für Akkumulatorplatten, über einem feinkörnigen, aus der fertigen Platte durch Auflösen zu entfernenden Körper besteht darin, daß sowohl das Gießen wie das Erstarren des Metalles unter Druck erfolgt, wobei vor dem Gießen für den massiven Kern unter Anwendung eines Kernmodells in der Form ein freier Raum gelassen oder auch in die Form ein fester Metallkern eingesetzt werden kann. (Patentbl. 18. 802. DRP. 94 004. 8/5. 96.)

Wilhelm Majert, Grünau b. Berlin, *Gitterplatte für elektrische Sammler*. Querstreifen, welche entweder gleich in der Gußform oder nach dem Gießen durch besondere Stempel gewellt werden, teilen das Innere des Rahmens in entsprechend breite Abteilungen. Die wellenartigen Ausbiegungen nehmen von der Oberfläche nach dem Innern der Platte derartig ab, daß die Streifen in der mittleren Schicht geradlinig werden. Die wagerechten Streifen können von senkrechten, gleichgestalteten Streifen geschnitten werden, so daß Maschen entstehen. Derartige konisch geformte Ausbiegungen können auch bei Rippenplatten angebracht werden. (Patentbl. 18. 789. DRP. 94 138. 13/8. 96.)

Henri E. de Ruz de Lavison, Paris, *Galvanische Batterie mit Luftdepolarisation*. Die Batterie besteht aus aus Kupfer angefertigten oder mit Kupfer überzogenen Metallscheiben u. Zinkscheiben. Die letzteren können durch unten u. oben offene Zinkkasten, in welche die Kupferscheiben hineinragen, ersetzt werden. Die als negative Elektroden dienenden Kupferscheiben sind auf einer drehbaren Achse unter Zwischenschaltung von Isoliermaterial angeordnet. Sie sind zum Teil von der Kragerfl., zum Teil von der das Batterie-Gehäuse durchstreichenden Luft umgeben. Durch Erhitzung der Luft vor ihrem Eintritt in den Zellenraum des Gehäuses oder durch Erhitzung eines außerhalb der Fl. befindlichen Teils der negativen Elektroden mittels Brenner wird eine Oxydation derselben durch den Sauerstoff der Luft herbeigeführt und hierdurch die Depolarisation der Elektroden gesichert. (Patentbl. 18. 800. DRP. 94 141. 11/2. 97.)

Robert Krayn u. Carl Koenig, Berlin, *Trockenelement mit innerem Flüssigkeitsvorrat*. Bei dem durch Patent 88 613 geschützten Element ist der innere Zinkcylinder durch einen Cylinder aus indifferentem Material ersetzt. (Patentbl. 18. 819. DRP. 94 673. 12/2. 97.; Zus.-Pat. zu 88 613. 19/3. 96.; Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 1172.)

Anton Eduard Peyrusson, Limoges, Frankreich, *Elektrolytischer Apparat mit spiral- oder schraubenförmig gewundenen Elektroden*. Die im Hauptpatent beschriebenen Schraubenelektroden sind durch Spiralelektroden ersetzt, die den Elektrolyten zwingen, einen spiralförmigen Weg zurückzulegen. Ein Vorzug der Spiralelektroden gegenüber den Schraubenelektroden besteht darin, daß erstere die Anwendung von einfachen blattförmigen Diaphragmen gestatten. Die Schrauben- und ebenso die

Spiralelektroden können auch unter Weglassung des Diaphragmas in einander gelegt werden, wodurch der innere Widerstand wesentlich verringert wird. Der Elektrolyt tritt dann zweckmäßig in den einen Schrauben-, bezw. Spiralgang ein und fließt durch den benachbarten zurück. Diese Anordnung eignet sich besonders für die Elektrolyse mittels Wechselstromes. (Patentbl. 18. 811. DRP. 94 296. 30/12. 96; Zus.-Pat. zu 87 338. 30/10. 95.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 700.)

Kälteerzeugung. **Baldwin Weisser**, Basel, *Durch Abkühlung wirkendes Filter für das Schmieröl bei Kältemaschinen.* (Patentbl. 18. 766. DRP. 94 333. 3/12. 96.)

Baldwin Weisser, Basel, *Regelungsgefäß für die Sättigung und Reinigung der vom Gefrierer kommenden Salzsäure.* Die vom Gefrierer kommende in Umlauf gesetzte Salzsäure wird durch die ununterbrochene Aufnahme von W. verdünnt, wodurch die Gefahr entsteht, daß die Verdampferrohre vereisen und einfrieren. Um die Salzsäure auf einem gleichmäßigen Sättigungsgrade zu erhalten, läßt man dieselbe vor ihrem Eintritt in den Gefrierer in ein aus zwei Abteilungen bestehendes Gefäß eintreten; in der größeren Abteilung muß die Salzsäure eine zwischen Siebwänden liegende Salzmasse durchfließen, um dann, durch eine Öffnung der Scheidewand in die kleinere Abteilung tretend, durch eine von einer Siebplatte gehaltene Filtermasse, welche alle unreinen Bestandteile zurückhält, nach dem Gefrierer zu strömen. (Patentbl. 18. 787. DRP. 94 334. 16/2. 97.)

Charles August Künzel, Hoboken, New-Jersey, V. St. A., *Absorptions-Kältemaschine.* Wird bei Ammoniak-Absorptionskältemaschinen die Gasentw. zu stark, oder findet ein Übersäumen in dem Gasentwicklungsbehälter statt, so muß der Kreislauf der ammoniakreichen Fl. aus dem Temperaturwechselgefäß, bezw. dem Absorptionsraume in dem Gasentwicklungsbehälter abgestellt werden. Um den Gang der ganzen Maschine hierdurch nicht zu stören, ist zwischen dem Temperaturwechselgefäß und dem Absorptionsraum ein abschließbares Verbindungsrohr eingeschaltet, welches der ammoniakreichen, der Wirkung der Umlaufzange ausgesetzten Fl. so lange einen Kreislauf durch das Temperaturwechselgefäß, den sonst zur Kühlung der ammoniakarmen Fl. benutzten Kühlraum und den Absorptionsraum gestattet, bis die Gasentwicklung wieder eine mittlere geworden ist, bezw. das Übersäumen im Gasentwicklungsbehälter aufgehört hat. (Patentbl. 18. 818. DRP. 94 648. 28/1. 96.)

The Economical Refrigerating Company, Chicago, *Vorrichtung zur selbstthätigen Regelung der Temperatur von Kältemaschinen.* (Patentbl. 18. 818. DRP. 94 649. 6/5. 96.)

Wasserreinigung. **Michel Glaesner** u. **Georg Glaesner**, Châtillon, Belgien, u. **Emil d'Huart**, Luxemburg, *Weichmachen harter Wasser mittels Alkaliöleaten.* Dem zu reinigenden W. setzt man entweder fertiges Alkaliöleat hinzu, wodurch die im Wasser enthaltenen Erdalkalien als Oleate in Teich- oder Kuchenform an der Oberfläche sich ausscheiden, oder man erzeugt, mit dem nämlichen Erfolg, das Alkaliöleat erst bei der Wasserreinigung selbst durch getrennten Zusatz von Öl. u. Alkali. Die nötigen Mengen lassen sich durch einen Vorvers. leicht feststellen. Das so gereinigte W. behandelt man vorteilhaft noch mit Eisenoxyd- oder Thonerdesalzen und filtriert darauf. (Patentbl. 18. 785. DRP. 94 494. 7/5. 96.)

E. Nithack, Nordhausen, *Verfahren und Apparat zur Herstellung destillierten Wassers und zum Waschen heißer Gase.* Der mit Verteilungskörpern ausgestattete untere Teil des Apparates wird durch ein Segner'sches Wasserrad mit W. besprengt, so daß von unten her aufsteigende, h. Gase durch das herabrieselnde W. gewaschen werden. Das hierbei verdampfte Wasser wird in dem oberen Teil des Apparates durch einen Kühler verdichtet und läuft als destilliertes W. ab. (Patentbl. 18. 817. DRP. 94 496. 29/7. 96.)

Metalle. **E. Busath**, Brüssel, *Schabloniervverfahren für Emaillewaren.* Auf die eingebrannte Grundemalleschicht wird ein feuchtes Emaille anderer Farbe aufgetragen und sodann nach Anlegen der Schablone die noch uneingebrannte Emaillemasse dort, wo sie von der Schablone nicht bedeckt wird, in bekannter Weise mittelst einer

Bürste entfernt. Nach Abheben der Schablone werden dann zur Beseitigung des von den Verbindungstegen der Schablone bedeckt gewesenen Emailles Schutzstreifen über die Schrift o. dgl. gelegt, worauf die unbedeckt gebliebenen Emaillestreifen weggebürstet werden. Es folgt sodann das Einbrennen des zweiten Emailles. (Patentbl. 18. 806. DRP. 93 118. 10/3. 96.)

A. Lisman, München, Elektrolytische Herstellung eines fest haftenden Überzuges von Carbonat auf Kupfer und Kupferlegierungen. Zur Erzeugung einer künstlichen Patina auf kupfernen Gegenständen werden diese in die Lsg. eines Kohlensäuresalzes als Anode eingehängt. Beim Durchleiten des elektrischen Stromes durch das Bad wird an der Anode Kohlensäure entwickelt. (Patentbl. 18. 806. DRP. 93 543. 3/12. 96.)

Cecil Clement Longridge, Leigh, u. George Thomas Hollomay, London, Verfahren zum Ausziehen von Gold aus goldhaltigen Antimonerzen mittelst Antimonmetall. Das bisherige Extraktionsverfahren von Gold aus goldhaltigen Antimonerzen mittelst metallischen Antimons ist dahin verbessert, daß das Antimon in geschmolzenem Zustande dem geschmolzenen Roherz oder gesaigerten Antimonsulfid zugesetzt und das Gemisch sodann zwecks einer möglichst innigen Mischung in einem Drehofen oder durch Rührvorrichtungen in Bewegung gehalten wird. Handelt es sich um die Extraktion von Gold aus Antimonsulfid, so wird diesem zweckmäßiger Eisen oder ein anderes Reduktionsmittel, welches den Schwefel zu binden vermag, zugesetzt, wodurch die erforderliche Menge metallischen Antimons direkt aus dem Antimonsulfide gewonnen wird. (Patentbl. 18. 803. DRP. 93 703. 30/7. 96.)

H. Aschermann, Kassel, Reduktion von Chrom im elektrischen Ofen. Chromoxyd wird, mit Schwefelantimon gemischt, im elektrischen Ofen einem Strom von etwa 20 bis 25 Amp. ausgesetzt. Es entsteht eine Legierung von Chrom und Antimon, aus der das Antimon durch Erhitzen entfernt werden kann. (Patentbl. 18. 804. DRP. 93 744. 30/6. 96.)

Nitrite. Balzer & Co., Grünau b. Berlin, Darstellung von Alkalinitrit aus Alkalinitrat mittelst Eisen. In ein schmelzendes Gemenge von Alkalinitrat und Ätzalkali wird unter stetem Umrühren fein verteiltes Eisen eingetragen. Die tiefschokoladenbraun gewordene Schmelze wird ausgelaugt, vom ausgeschiedenen Eisenoxyd abfiltriert und aus dem Filtrat das Nitrit, welches in fast quantitativer Ausbeute entstanden ist, durch Krystallisieren gewonnen. Die Mutterlauge wird eingedampft und der feste Rückstand aufs neue zur Schmelze benutzt. (Patentbl. 18. 780. DRP. 94 407. 14/4. 97.)

Glas. Louis Claude Brun, St. Chamond, Frankreich, Durch Prefgas bethätigte Glasmacherpfeife. (Patentbl. 18. 792. DRP. 93 000. 17/11. 96; Zus.-Pat. zu 89 117. 20/2. 96.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 1181.)

Werner Franz Stiel, Köln a. Rh., Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Emailleplatten mit unterschrittenen Befestigungsaxpfen. (Patentbl. 18. 802. DRP. 93 226. 4/7. 96.)

Jacob Wagener, Hildesheim, Form zur Herstellung von Glasgefäßen mit Verschlußrinne. (Patentbl. 18. 822. DRP. 93 855. 4/8. 96.)

F. H. Becker, Wevelinghoven, Vorrichtung zum Schneiden von Glasgegenständen. (Patentbl. 18. 792. DRP. 93 856. 4/10. 96.)

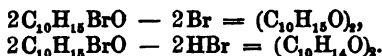
Thonwaren. Josef Gullich, Burgstädt i. S., Maschine zum Glasieren von keramischen und Metallgegenständen. (Patentbl. 18. 829. DRP. 94 087. 12/12. 96.)

Brennstoffe. F. C. Th. Heye, Annahütte, N.-L., u. Konsolidierte Sollinger Braunkohlenwerke, Volpriehausen b. Uslar, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung kleinstückiger Briquets. Nach diesem Verf. werden auf den gebräuchlichen Reibungspressen zunächst tiefgeschnürte Briquets hergestellt, die alsdann durch in die Briquetrinne eingeschaltete Messerapp. in einzelne Stücke zerlegt werden. (Patentbl. 18. 781. DRP. 94 107. 29/11. 94.)

Organ. Verbindungen, verschiedene. **Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works, Manchester, Verfahren zur Darstellung einer dichlorierten Base aus Benzinidin.** Zur Darst. der dichlorierten Benzinidinbase wird das von STRA-KOSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 236) beschriebene Diacetbenzinidin (F. 315°) in saurer Lsg. mittelst Chlorkalk oder anderer geeigneter unterchlorigsaurer Salze chloriert. Zu Anfang der Rk. tritt intensive Grünfärbung ein, die im weiteren Verlauf wieder verschwindet, gegen Ende der Rk. ist der chlorierte Diacetkörper vollständig als krystallinischer, gelbweißer Niederschlag ausgeschieden; man wärmt zweckmäßig auf 40° an und filtriert. Das chlorierte Diacetderivat ist äußerst swl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; zur Verseifung kocht man es mit Salzs. Die freie Base ist nahezu unl. in W.; aus Benzol krystallisiert sie in warzenförmig gruppierten Nadelchen vom F. 133°. Der Eintritt des negativen Chlors erfolgt höchst wahrscheinlich in die Orthostellung zur Amidogruppe des Benzinidins und hat den technischen Effekt, daß die Tetrazofarbstoffe mit Naphthylaminsulfosa. viel bläulichiger und, was vor allem hervorzuheben ist, bedeutend säureechter sind als die entsprechenden Kombinationen des Benzinidins. (Patentbl. 18. 765. DRP. 94 410. 20/11. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen aromatischer Diazokörper. Die Diazolsgg. primärer aromatischer Amine werden mit Zinnsalzen unter Zusatz von Zink-, bezw. Thonerdesalzen und unter Abstumpfung des Säureüberschusses aus neutraler oder schwach saurer Lsg. gefällt. Man kann zu diesem Zweck die Lsg. des Diazokörpers mit dem sauren Salze des einen Metalles mischen und hierauf die berechnete Menge des zweiten Metalles in Form von Hydroxyd, Carbonat oder metallsaurem Alkali zufügen, oder man fügt Zinn und Zink als saure Salze zu und stumpft dann den Säureüberschuss durch ein geeignetes Alkali (Kreide, kohlensaures Magnesium, Natriumbicarbonat) ab. Die so erhaltenen Doppelverbb. sind nicht nur für sich sehr haltbar, sondern zeichnen sich vor allem durch die gute Haltbarkeit der mit denselben bereiteten Druckfarben aus, welche selbst nach 24stündigem Stehen noch nicht schäumen. (Patentbl. 18. 785. DRP. 94 495. 4/6. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines Gemenges von Dicumpher und Dicumphenidion aus Bromcumpher. Man läßt auf Bromcumpher bei Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol) und bei einer Temperatur von ca. 90° Natrium einwirken. Neben einer S. u. geringen Mengen Cumpher bilden sich Dicumpher (C₁₀H₁₆O)₂ und Dicumphenidion (C₁₀H₁₄O)₂, gemäß nebenstehender Gleichung:



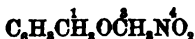
Diese lassen sich durch Krystallisation aus verd. A. und dann aus Lg. von einander trennen. Der Dicumpher krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 165–166° schmelzen, und das Dicumphenidion in gelben flachprismatischen Nadeln, die bei 192 bis 193° schmelzen. Mit Hydrazinchlorhydrat in essigsaurer Lsg. bilden sie Dicumphanpyridazin (C₁₀H₁₆)₂N₂, bezw. Dicumphenpyridazin (C₁₀H₁₄)₂N₂. Die neuen Verbb. sollen medizinischen Zwecken dienen. (Patentbl. 18. 765. DRP. 94 498. 27/10. 96.)

Alexander Claßen, Aachen, Verfahren zur Darstellung von Verbindungen von Stärke und Gummiarten mit Formaldehyd. Die in dem Hauptpatent beschriebene Behandlung von Stärke und Gummiarten mit Formaldehyd wird bei Temperaturen zwischen 120–130°, und zwar wiederholt vorgenommen, wodurch an Formaldehyd reichere Verbb. erhalten werden. (Patentbl. 18. 785. DRP. 94 628. 18/12. 96; Zus.-Pat. zu 92259. 27/3. 96.; vgl. C. 97. II. 456.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung von Acetantranilsäure durch Oxydation von Acet-o-toluidid mit Permanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat. Wird die Oxydation von Acet-o-toluidid mit Permanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat ausgeführt, so ist die Ausbeute an Acetantranilsäure erheblich besser, als wenn ein solcher Zusatz nicht gemacht wird. Das Magnesiumsulfat setzt sich mit dem bei der Rk. frei werdenden Alkali zu Alkalisulfat

und unl., daher die Rk. nicht weiter beeinflussenden Magnesiumoxyd um, so daß also das sich bildende Alkali stetig unschädlich gemacht wird. (Patentbl. 18. 785. DRP. 94 629. 3/1. 97.)

Arnold Reifert, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von p-Nitro-m-methoxyphenylbrenztraubensäure*. In derselben Weise wie die im Hauptpatent 92 794 genannten Nitrotoluole läßt sich auch der Nitrokresolmethyläther der Formel:



mit den Estern der Oxals. bei Gegenwart alkoh. Natriumäthylat- (oder Methylat-) Lsg. zu der entsprechenden Phenylbrenztraubens. kondensieren. Die so gewonnene S. krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwass. in kleinen hellgelben Kryställchen vom F. 161°. Sie ist durch die tiefrote Färbung charakterisiert, welche ihre Lsg. in Natronlauge zeigt. Durch Phenylhydrazin wird sie in das Hydrazon übergeführt, welches bei 107 bis 108° schmilzt. Die neue Verb. soll zur Darst. von Vanillin Verwendung finden. (Patentbl. 18. 785. DRP. 94 630. 21/2. 97. — Zus.-Pat. zu 92 794. 12/8. 96; vergl. C. 97. II. 967.)

Emil Fischer, Berlin, *Darstellung alkylierter Harnsäuren*. Bei der im Hauptpatent beschriebenen Alkylierung der Harns. lassen sich an Stelle der Halogenalkyle auch die Alkylester anderer SS., insbesondere der Salpeters., Schwefels., Benzolsulfos. und Isäthions., verwenden. (Patentbl. 18. 785. DRP. 94 631. 2/3. 97. — III. Zus.-Pat. zu 91 811. 22/3. 96; vgl. II. Zus.-Pat. 93 112. C. 97. II. 1016.)

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Hydrazonnaphtholsulfosäuren*. Aus den diazotierten Amidonaphtholen lassen sich nach den bekannten Methoden leicht die entsprechenden und wohl charakterisierten Hydrazinnaphthole gewinnen; diese liefern mit Aldehyden und Ketonen Kondensationsprodd., die Hydrazonnaphthole, welche mit Diazokörpern, Tetrazokörpern und sogenannten Zwischenprodd. unter den üblichen Bedingungen leicht in Rk. treten und dabei zu einer neuen eigenartigen Klasse von violetten, blauen, grauen, schwarzen und dunkelgrünen Farbstoffen führen. Je nach dem zur Hydrazonb. verwendeten Aldehyd- oder Ketonderivat zeigen sich auch Abweichungen in der Nuance der daraus erhaltenen Farbstoffe; besonders macht sich der Eintritt einer Nitro-, Amido- oder Chlorgruppe in die Parastellung der Benzylidenderivate durch eine erhebliche Verschiebung der Nuance nach blau und grün hin bemerkbar. Die Hydrazone werden in der Weise hergestellt, daß man bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme die Komponenten — Hydrazinnaphthol und Aldehyd oder Keton — in wss. Lsg. oder Suspension unter Vermeidung alkal. Rk. zusammenbringt und längere Zeit, event. unter Erwärmen auf 30 bis 60°, rührt, bis durch Salzs. keine Fällung mehr eintritt, bezw. die Fällung leicht wasserl. ist. (Patentbl. 18. 785. DRP. 94 632. 7/4. 97.)

Farbstoffe. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung blaugrüner Beizenfarbstoffe der Anthracenreihe*. Die nach Patent 89 144 (vergl. C. 97. I. 216. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 1030) dargestellten Zwischenprodd. werden mit konz. Ammoniaklsg. bei gewöhnlicher oder zweckmäßiger bei Wasserbadtemperatur behandelt. Die so entstehenden Farbstoffe sind denen nach Patentschrift 89 144 ähnlich, von ihnen aber dadurch unterschieden, daß sie chromgebeizte Wolle in grüneren Tönen als erstere anfärben. (Patentbl. 18. 801. DRP. 94 125. 19/8. 92.)

Joh. Rud. Geigy & Co, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittels o-Chlorbenzaldehyd*. Blaugrüne basische Triphenylmethanfarbstoffe werden erhalten, wenn man o-Chlorbenzaldehyd mit Dimethylanilin, Diäthylanilin, Monomethyl-o-toluidin oder Monoäthyl-o-toluidin kondensiert und die entstandenen Leukobasen in saurer Lsg. durch Oxydation in die entsprechenden Farbstoffe überführt. (Patentbl. 18. 801. DRP. 94 126. 22/5. 96.)

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band I.

Nr. 5.

2. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rigollot, Photoelektrische Untersuchungen. Die Resultate seiner Unterss. faßt der Vf. in folgende Sätze zusammen. Man kann unter gewissen Umständen sehr lichtempfindliche Aktinometer erhalten, wenn man je zwei oxydierte, geschwefelte, chlorierte, bromierte, jodierte oder fluorierte Kupferplatten als Elektroden benutzt u. die eine von ihnen belichtet, die andere im Dunkeln läßt. Die elektromotorische Kraft des Stromes ist ein Maß der chemischen Wirksamkeit der Lichtstrahlen. Sie ist ihr aber nur bei kleinen Lichtintensitäten proportional und wächst bei größeren Lichtintensitäten langsamer als diese. Auch oxydierte oder geschwefelte Zinnplatten oder geschwefelte Silberplatten können für photoelektrische Messungen benutzt werden. Bei gegebenen Metallplatten variiert die elektromotorische Kraft des Stromes mit der Natur und Zus. des Elektrolyten. Die Wellenlänge, bei der ein elektrisches Aktinometer das Maximum der Empfindlichkeit zeigt, ist nur durch die Natur der lichtempfindlichen Elektrode bestimmt, nicht aber von dem Elektrolyten abhängig. Wenn man die Elektroden mit solchen Farbstoffen färbt, welche in der orthochromatischen Photographie Anwendung finden, so wird die elektromotorische Kraft für eine gegebene Beleuchtung erhöht, und die Empfindlichkeitssteigerung erstreckt sich auf alle Farben. Sie zeigt aber ein Maximum bei einer Wellenlänge, welche durch die Natur des Farbstoffs bedingt ist. Die Lage des Maximums ist von der Natur der Kupferverb., aus welcher die Elektrode besteht, unabhängig. Das Maximum in der Steigerung der elektromotorischen Kraft von gefärbten Elektroden liegt bei einer Wellenlänge, die größer ist, als diejenige, bei der das Absorptionsmaximum des angewendeten Farbstoffs liegt. (*Recherches expérimentales sur quelques actinomètres électrochimiques*, Paris; *Phot. Arch.* **38**. 177—86. 1/12. 1897.) **BODLÄNDER.**

Marc Merle, Die modernen Theorien der Elektrolyse. Es wird die Entw. der modernen Anschauungen über die Elektrolyse und die Konstitution der Elektrolyte in den Lagg. dargelegt. Insbesondere werden die Gesetze von FARADAY, die Theorien von GROTHUS und CLAUSIUS, die Unterss. von HITTORF, ARRHENIUS, NERNST u. OSTWALD besprochen. Die von NERNST (*Ber. Dtsch. chem. Ges.* **30**. 1547; *C.* **97**. II. 323) entwickelten Anschauungen über die Zersetzungsspannung werden ausführlich erörtert. Es werden ferner die Verss. besprochen, durch die KÜSTER (*Z. f. Elektrochemie* **3**. 106; *C.* **97**. II. 690) die Anwendbarkeit der Dissociationstheorie zur Deutung chemischer Rkk. demonstriert hat. (*Mon. scient.* [4] **12**. 5—20. Jan.) **BODL.**

Meyer Wilderman, Eine neue Methode zur Bestimmung von Gefrierpunkten in sehr verdünnter Lösung. Die Hauptbedingung für die Erreichung richtiger Zahlen für die Gefrierpunktserniedrigung ist die Herstellung eines vollständigen Gleichgewichtes zwischen der festen und der flüssigen Phase. Ausgehend von den Eigenschaften eines vollständigen Gleichgewichtes und von den Gleichungen für die Geschwindigkeit des Eisschmelzens und der Eisbildung und von NEWTON's Gleichung für die Abkühlung gelangt der Vf. zu einer Formel, welche die Bedingungen ausdrückt, unter welchen richtige Werte erhalten werden können. Die Genauigkeit soll

0,000 02—0,000 06° betragen. Der Vf. meint, erst hierdurch die empirischen Regeln auf eine feste mathematisch-physikalische Grundlage gestellt zu haben. Die Methode selbst wird erst in der vollständigen Arbeit beschrieben werden. Sie beruht auf der B. dünner Blättchen von Eis in der ganzen Fl. u. scheint der von LEWIS (Z. physik. Ch. 15. 365; C. 95. I. 317) beschriebenen ähnlich zu sein. Es werden die Fehler der Quecksilberthermometer einer Diskussion unterworfen. Des Vf.'s Formel gestattet auch, die Fehler anderer Beobachtungsreihen zu korrigieren. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 186. 245—46. [15/12.* 1897.])
BODLÄNDER.

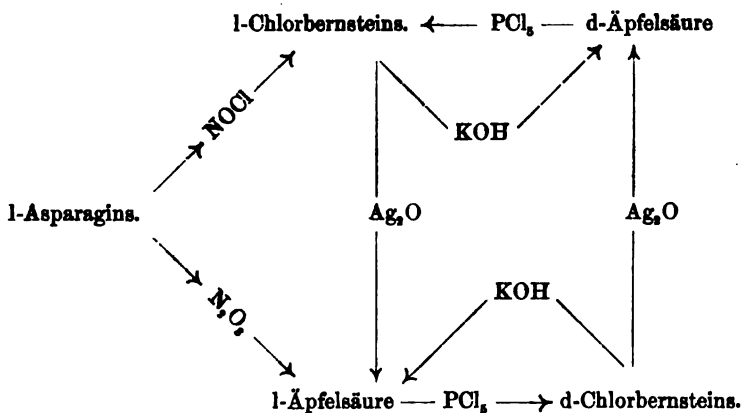
W. Jäger, Umwandlung des Zinksulfats beim Clarkelement. In den Clarkelementen besteht der Elektrolyt aus einer gesättigten Lsg. von Zinksulfat neben dem krystallisierten Salz $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Das Salz geht bei 39° in das Hexahydrat, $\text{ZnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, über. Erhält man die Temperatur längere Zeit oberhalb des Umwandlungspunktes und kühlt dann ab, so bleibt das Hexahydrat auch unter 39° bis zu 0° bestehen. Wegen der grösseren Löslichkeit des Hexahydrats ist die elektromotorische Kraft des Elementes unterhalb 39° , wenn die Umwandlung nicht erfolgt ist, kleiner, als wenn die Lsg. mit dem Heptahydrat gesättigt wäre. Aus der elektromotorischen Kraft und dem Aussehen der Krystalle liess sich bestimmen, wie lange die labile Modifikation erhalten blieb; in einem Falle trat erst nach drei Wochen spontan die Umwandlung in die normale Form, das Heptahydrat ein. Durch Einwerfen eines Krystalls von diesem Salze wird die Umwandlung innerhalb einer Stunde bewirkt. Das Hexahydrat liess sich nur in einem Intervall von einem Grad oberhalb des Umwandlungspunktes kurze Zeit erhalten. (WIEDEMANN's Ann. 63. 354—65. Physikalisch-technische Reichsanstalt.)
BODLÄNDER.

A. Gockel, Bemerkungen zu einem Aufsatz des Herrn Th. W. Richards: Über den Temperaturkoeffizienten des Potentials der Kalomelektrode mit verschiedenen gelösten Elektrolyten. Den in den älteren Unterss. des Vf.'s (WIEDEMANN's Ann. 24. 618. [1885.] enthaltenen Fehler, auf welchen RICHARDS (Z. physik. Ch. 24. 39; C. 97. II. 826) hinweist, hat der Vf. selbst früher (WIEDEMANN's Ann. 50. 696. [1893]) richtig gestellt. Die von RICHARDS gegebene Erklärung der Abweichungen ist wahrscheinlich zutreffend. Erwärmt man eine mit Merkurochlorid in Berührung befindliche Chlorkaliumlg. und kühlt auf die Ausgangstemperatur ab, so bleibt zunächst die Leitfähigkeit grösser, als vor der Erwärmung und sinkt nur allmählich auf diesen Wert zurück. Die Lsg. bleibt namentlich in Ggw. von Alkalichloriden lange übersättigt. (Z. physik. Ch. 24. 703—4. 31/12. 1897. Freiburg. Schweiz.) BODL.

C. Runge und F. Paschen, Über die Serienspektren der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen. Wenn man durch gewisse Gase die Entladungen eines Induktionsapparates strömen lässt, so erhält man ein Bandenspektrum. Dieses macht einem Linienspektrum Platz, wenn man in den Stromkreis eine Leydener Flasche und eine Funkenstrecke einschaltet. Ein von diesem Linienspektrum vollständig verschiedenes Linienspektrum begleitet das ohne Funkenstrecke erzeugte Bandenspektrum. Dieses Linienspektrum wurde von SCHUSTER als „Compound“-Linienspektrum beim Sauerstoff beschrieben. Die Verf. schlagen für dieses Linienspektrum den Namen „Serienspektrum“ vor. Es wurde das Serienspektrum des Sauerstoffs, Schwefels und Selens untersucht. Für den Sauerstoff ergab sich eine Bestätigung der Messungen von PIAZZI SMYTH (Trans. Edinb. Roy. Soc. 32 [1884]). Die recht kräftigen Serienspektren des Schwefels und Selens sind erst von den Verf. entdeckt worden. Da sie bisher nicht beobachtet worden sind, wird die Ansicht wahrscheinlich, dass manche in der Sonne und in den Sternen beobachtete Linien unbekannten Ursprungs sich auf bekannte Elemente zurückführen lassen würden, wenn man die Elemente unter anderen Bedingungen als den üblichen zum Leuchten bringt. Die drei Serienspektren

von Sauerstoff, Schwefel und Selen zeigen einen gesetzmäßigen Bau. Die Linien vereinigen sich zu Serien, die den von RYDBERG und von KAYSER und RUNGE angegebenen Gesetzen folgen. Zwischen den drei Elementen besteht die Beziehung, daß das Spektrum mit wachsendem Atomgewicht nach größeren Wellenlängen rückt, was mit den Beobachtungen an Serienspektren anderer Gruppen chemisch verwandter Elemente übereinstimmt. Es gelang nicht, unter den gewählten Versuchsbedingungen das Spektrum des Tellurs zu beobachten. (WIEDEMANN's Ann. 61. 641—86.) BODL.

P. Walden, Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. (III. Mitteilung.) Während bei der Substituierung des Halogens in Halogenbernsteinsä. durch Hydroxyl mit Hilfe von Silberoxyd oder Carbonat stets eine Oxyssäure von gleicher Drehungsrichtung, wie das Ausgangsmaterial, entsteht, wirkt KOH im entgegengesetzten Sinne. Die gewöhnlich durch KOH bewirkte Umwandlung, Abspaltung von Halogenwasserstoff und B. von ungesättigten SS. kann man unter gewissen Umständen teilweise vermeiden, und auch auf diese Weise Oxyss. erhalten, welche jedoch stets entgegengesetzte Drehung zeigen, wie das Ausgangsmaterial. Löst man *d*-Chlorbernsteinsäure (15 g) in Methylalkohol (120 ccm), fügt reinstes KOH (20 g) in methylalkoh. Lsg. (180 ccm) hinzu und erwärmt allmählich, so tritt unter Salzausscheidung Umkehrung der Drehung ein. Man verdampft bis zur Trocknis, übergießt mit Salzsäure, verdampft wieder und zieht den Rückstand mit h. Aceton aus. Aus dieser Lsg. erhält man nahezu reine *l*-Äpfelsäure (7 g). Aus dem Rückstand läßt sich *Fumar*säure (5 g) isolieren. In gleicher Weise ergibt *l*-Chlorbernsteinsäure *d*-Äpfelsäure. Während also Silberoxyd u. Kaliumhydroxyd in chemischer Beziehung gleich wirken, ist diese Wirkung in Bezug auf das optische Verhalten der entstehenden Körper gerade entgegengesetzt. Die Umwandlungen der optischen Antipoden werden durch nachstehendes Schema dargestellt:



Die gleiche Einw. zeigen auch wss. Kalilauge und wss. Barythydratlsg., jedoch mit sehr geringer Ausbeute, auch läßt sich die *d*-Äpfels. aus *l*-Brombernsteins. erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3146—51. 10/1. [6/12. 1897.] Riga. Polytechnikum.) POSNER.

P. Walden, Über das optische Verhalten des Tannins. Durch die Verss. von GÜNTHER ist das früher für optisch inaktiv gehaltene Tannin als eine stark rechtsdrehende Verb. erkannt worden, ohne daß es jedoch gelungen wäre, für diesen Körper eine brauchbare Formel zu finden, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Das Tannin schien also eine Ausnahme von der Theorie LE BEL's und VAN'T

HORR's darzustellen. Vf. zeigt nun, daß das optisch aktive Tannin gar keine einheitliche Substanz ist. Es läßt sich durch fraktionierte Fällung, sowie durch Dialyse in Fraktionen zerlegen, welche vollkommen verschiedene Aktivität zeigen. So ergab die Dialyse alkoh. Tanninlg. durch Pergament nach 5 Wochen zwei Tanninproben, welche für $c = 1$ (W.) $[\alpha]_D = +68,0^\circ$, bzw. $[\alpha]_D = +21,0^\circ$ zeigten. Vf. erklärt hiernach die Drehung des Tannins als wahrscheinliche Folge geringer Beimengungen von Stoffen sehr hoher optischer Aktivität. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3151—56. 10/1. [9/12. 1897.] Riga. Polytechnikum.)
POSNER.

J. P. Kuenen, *Einige Versuche über die Beziehungen der beiden Falten der Oberfläche von Van der Waals für die Mischungen*. Der Verf. hat früher beobachtet, daß in einem Gemisch von $\frac{1}{2}$ Methylchlorid und $\frac{1}{2}$ Kohlendioxyd sich in der Nähe der kritischen Temperatur zwei Fl. bilden, die miteinander nicht mischbar sind. Das wäre theoretisch nicht unmöglich. Indessen ergaben erneute Verss., daß B. zweier unmischarer Schichten bei der Verflüssigung nicht eintritt. Auch die Beobachtung von WRÓBLEWSKI, daß in Gemischen von 5 Tln. Kohlendioxyd und 1 Tl. Luft sich bei der Verflüssigung zwei flüssige Schichten bilden, sowie die Beobachtung von DEWAR, daß Schichtenbildung in Gemischen von Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff eintritt, bestätigten sich nicht. Bei den Verss. wandte der Verf. den elektromagnetischen Rührer an. (Archs. néerland. sc. exact. et nat. [2] 1. 270—73.) BODL.

J. P. Kuenen, *Über die Anomalien in der Nähe des kritischen Punktes*. Mehrere Beobachter haben gefunden, daß die B. oder das Verschwinden des Meniskus nicht immer genau bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Volum eintritt. Eine Verzögerung der B. von Fl. oder Gas kann nur dann angenommen werden, wenn nur eine Phase in dem Rohr vorhanden ist. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß, wenn beide Phasen zugegen sind, der Eintritt des Gleichgewichts beträchtlich verschoben wird. Man muß vielmehr annehmen, daß die Verschiebung durch Verunreinigungen bewirkt wird, die stärker oder schwächer flüchtig sind, als die untersuchte Fl. (Archs. néerland. sc. exact. et nat. [2] 1. 274—78.)
BODLÄNDER.

J. P. Kuenen, *Einige Versuche bezüglich der Anomalien in der Nähe des kritischen Punktes*. GALITZINE hat beobachtet, daß oberhalb der kritischen Temperaturen große Differenzen im Volum von Ä. auftreten, je nachdem der flüssige Ä. vor der Erhitzung das Rohr ganz ausfüllte oder nur zum Teil, so daß der Rest von reinem Ätherdampf erfüllt war. Auf diese Beobachtung stützt DE HEEN hauptsächlich seine Hypothese, daß die flüchtigen Fl. zwei verschiedene Arten von Molekülen enthalten, liquidogene und gasogene, von denen sich die letzteren in den ersten lösen. Der Verf. weist nach, daß diese Hypothese theoretisch fehlerhaft ist, und daß sie, auch wenn sie richtig wäre, die Beobachtungen von GALITZINE nicht erklären könnte. Experimentell zeigt der Verf., daß, wenn ganz reiner luftfreier Ä. angewendet wird, keineswegs so große Differenzen der Volume beobachtet werden, als GALITZINE angiebt. Die Differenzen sind unregelmäßig und liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Die Beobachtungen von GALITZINE können durch Differenzen der Drucke und durch Verunreinigung des Ä. im halbgefüllten Schenkel durch Luft erklärt werden. (Archs. néerland. sc. exact. et nat. [2] 1. 279—96.)
BODLÄNDER.

St. v. Laszczynski u. St. v. Gorski, *Leitfähigkeit von Lösungen einiger Salze in Pyridin*. Gegenüber einer Prioritätsreklamation von CARRARA wahren sich die Vf. das Recht, ihre Unterss. über die Leitfähigkeit von Salzen in organischen Lösungsmitteln fortzusetzen. Es wurde die Leitfähigkeit von KJ, NaJ, NH_4J , LiCl, KONS, NaONS und NH_4ONS in Pyridin bestimmt. Es ergab sich, daß die äquivalente Leitfähigkeit mit der Verdünnung zunimmt, daß aber die Zunahme der Leit-

fähigkeit bei der Verdünnung auf das Doppelte, d_μ , ein Maximum bei mittleren Konzentrationen besitzt und bei weiterer Verdünnung abnimmt. Dies geht u. a. aus den Zahlen beim *Rhodanammonium* hervor:

V	r	μ	d_μ
16,25	145,5	11,07	1,42
32,50	258	12,49	2,26
65,0	437	14,75	3,35
130	712	18,10	4,24
260	1153	22,34	4,80
520	1900	27,14	4,30
1040	3280	31,44	3,83
2080	5848	35,27	
∞		[40,22]	

Die Werte von μ_∞ wurden, wo es anging, durch Extrapolation berechnet. In der folgenden Tabelle sind die Verdünnungen zusammengestellt, in denen d_μ den größten Wert besitzt, die Ionisationskraft des Pyridins also am größten ist:

Pyridin			N-Propylalkohol (SCHLAMP)		
Salz	Verdünnung	Dissociationsgrad	Salz	Verdünnung	Dissociationsgrad
KJ	714	0,720	NaJ	166	0,640
NaJ	512	0,780	LiCl	114	0,630
NH ₄ J	1264	0,800	Lithiumsalicylat .	666	0,806
NH ₄ CNS	520	0,675	CaCl ₂	4160	0,750
			Aceton		
			KJ	578	0,900

Auch wss. Legg., z. B. solche von Kadmiumsalzen, zeigen zum Teil Maxima der Ionisationskraft. Chlorlithium ist wie in Aceton auch in Pyridin fast gar nicht dissociiert; es bildet mit Pyridin die Verb. $\text{LiCl} + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Es wurde geprüft, ob sich durch Elektrolyse der Legg. in Pyridin die Alkalimetalle abscheiden lassen, da Pyridin als sauerstoffreies Medium durch sie nicht zers. wird. In der That gelang es, durch Ströme von 100 Volt Lithium metallisch aus Chlorlithiumlegg. abzuscheiden. Aus Rhodankaliumlegg. wurde etwas Kalium abgeschieden; die Hauptmenge des Metalls reagierte aber mit dem Rhodanrest unter B. von Schwefelkalium. Die B. von Ammoniumamalgam bei Elektrolyse von Legg. von Rhodanammonium in Pyridin mit Quecksilberkathode war nicht sicher nachzuweisen. Magnesiumchloridlegg. leiteten selbst Ströme von 100 Volt nicht. Silberjodidlegg. leiten ebenfalls nicht; aus den Legg. liefs sich durch Natrium Silber abscheiden. Dagegen gelang es nicht, das Metall aus Legg. von MgCl_2 , CeCl_3 u. CoCl_2 in Pyridin durch Natrium zu fällen; vielmehr entstanden hierbei weifse schleimige, unl. Absätze. (Z. f. Elektrochemie 4. 290—93. Wien-Charlottenburg.) BODL.

J. Traube, *Über osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation*. Entgegen der gewöhnlichen Ansicht hat Vf. schon früher ausgesprochen, dafs, seiner Meinung nach, der osmotische Druck einem Minderdruck entspricht, welcher von der Anziehung des Lösungsmittels zum Gelösten herrührt. Zu dieser Ansicht führte den Vf. folgender von ihm aufgestellter Satz: „Die Kontraktion, welche ein Stoff bei seiner Leg. in W. hervorbringt, ist proportional der Konzentration der Leg. u. nahezu unabhängig von der Natur des gel. Körpers“. Vf. nimmt zur Erklärung dieser Kon-

traktion „wechselnde Bindungen“ zwischen W. und dem gel. Stoffe an. Im weiteren Verlauf wird ausgeführt, daß der Satz von VAN'T HOFF, wonach der osmotische Druck einer Lsg. gleich ist dem Drucke, welchen der gel. Stoff bei gleicher Temperatur im Gaszustande ausüben würde, in dieser Form nicht richtig sei, indem der osmotische Druck u. der Gasdruck zwar von gleicher Größe seien, aber beide Druckgrößen einander nicht entsprächen. Das Verhalten von Kolloidlgg. wird daraus erklärt, daß bei diesen die erwähnten, wechselnden Bindungen nicht stattfinden oder nur äußerst locker sind. Schließlich gelangt Vf. zu der Anschauung, daß man auch die Hypothese von der elektrolytischen Dissociation verlassen und wieder zu den alten Anschauungen von CLAUDIUS und WILLIAMSON zurückkehren müsse. Bezüglich der näheren Begründung der ausgesprochenen Ansichten, sowie der daraus gezogenen weiteren Folgerungen muß auf das Original verwiesen werden. (WIEDEMANN's Ann. 62. 490—506. [28/7. 1897.] Berlin. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

Hans Jahn, *Association oder Dissociation? Eine Erwiderung an die Herren Holland Crompton und Isidor Traube*. Vf. führt in vorliegender Arbeit die Gründe aus, welche mit zwingender Notwendigkeit zu der Annahme geführt haben, daß die Elektrolyte in ihren Lsg. einer mehr oder weniger weitgehenden Dissociation in ihre Ionen verfallen. Gerade diese Theorie habe so große Erfolge aufzuweisen, daß man derselben gegenüber mit Angriffen etwas vorsichtiger sein müsse, als die genannten Herren es gewesen seien. Die ganzen Auseinandersetzungen CROMPTON's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2720; C. 97. II. 87. 562) beruhen auf einem Mißverständnis der Formel von ARRHENIUS, bezüglich dessen Aufklärung auf das Original verwiesen werden muß. TRAUBE (siehe vorstehendes Referat) geht bei seinen Überlegungen von einer Formel von POYNTING aus, die nach Ansicht des Verfassers falsch ist. Die Durchführung der Associationstheorie TRAUBE's führe zu völlig unannehmbaren Schlüssen, so müsse man z. B. in einer $\frac{1}{100}$ normalen Kochsalzlg. die Association eines Moleküls NaCl mit 2800 Molekülen H_2O annehmen. Die genannte Theorie führt außerdem, wie Vf. entwickelt, zu der Annahme, daß das Leitvermögen der Elektrolyte von der Konzentration unabhängig sei, was mit allen Erfahrungen in krassestem Widerspruch stehe. Zum Schluß sagt Vf., daß TRAUBE der neueren Entw. der Elektrochemie nicht mit dem genügenden Verständnis gefolgt sei, um über Theorien dieser Disziplin urteilen zu können, und daß die Associationstheorie für alle sachkundigen Fachgenossen abgethan sei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2982 bis 2993. 10/1. [29/11. 1897.] Berlin.) POSNER.

G. Tammann, *Über die Dampfspannung von Hydraten, welche beim Verwittern durchsichtig bleiben*. Bei der Verwitterung eines Hydrates muß nach der Phasenregel bei konstanter Temperatur der Dampfdruck konstant bleiben, solange das höhere Hydrat neben dem niedrigeren oder dem Anhydrid vorhanden ist. Es giebt aber Hydrate, die beim Verwittern nicht trübe werden, in denen also das höhere mit dem niedrigeren Hydrat eine Phase von veränderlicher Zus. darstellt. Hier muß sich die Dampfspannung mit der Zus. der festen Phase ändern. Dieser Fall tritt bei der Verwitterung der Zeolithe *Chabasit*, *Desmin* und *Heulandit*, sowie des *Magnesiumplatincyankürs*, $MgPt(CN)_4 + 7H_2O$, auf. Es wurde die Dampfspannung dieser Substanzen durch Aufbewahren über Schwefels. von verschiedenen Konzentrationen u. die Abhängigkeit der Dampfspannung von dem Wassergehalt der Krystalle bestimmt. Die Resultate werden durch Kurven erläutert. Das Heptahydrat des Magnesiumplatincyankürs hat die Dampfspannung der gesättigten Lsg., 14,40 mm. Die Dampfspannung sinkt kontinuierlich bis auf 7 mm, während der Wassergehalt von 6,8 auf 6,25 Mol. fällt. Dann treten gelbe Flecken auf den Krystallen auf, und die Dampfspannung bleibt konstant, bis die feste Phase die Zus. des Pentahydrates erreicht hat. Es ist aber auch möglich, die Dampfspannung unter 7 mm zu bringen,

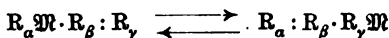
ohne daß die Krystalle sich trüben. Es hat dann ein labiles Hydrat mit mehr als 5 Mol. W. eine geringere Dampfspannung als das Pentahydrat, so daß isotherme Dest. von der wasserärmeren zur wasserreicheren Substanz stattfindet. — Der Vf. glaubt, in den Zeolithen resistente, halbdurchlässige Wände gefunden zu haben, welche zur direkten Bestimmung des osmotischen Druckes geeigneter sind, als Niederschlagsmembranen. (WIEDEMANN's Ann. 63. 16—22.) BODLÄNDER.

L. Pfaundler, *Über die Spannkraft der Quecksilberdämpfe im Intervall 0° bis 100°*. Die Dampfspannung wurde gemessen, indem Luft in gemessener Menge durch Quecksilber und darauf durch Absorptionsgefäße geleitet wurde. Die Verdampfungsgefäße waren mit Glaswolle gefüllt, die von fein verteiltem Quecksilber dicht bedeckt waren. Die Absorptionsgefäße enthielten feines Blattsilber, auf dessen Oberfläche sich das Quecksilber schnell u. vollständig niederschlägt. Es wurden die folgenden Dampfspannungen bestimmt:

Temperatur	15°	56,3	98,8
Tension beobachtet . . .	0,000 81	0,018 01	0,263 05
Berechnet nach HERTZ .	0,000 82	0,019 98	0,267 16
„ „ HAGEN .	0,0195	0,048 54	0,200.

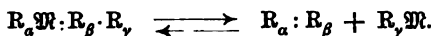
Die Interpolationsformel von HERTZ ist also ein ausgezeichnete Ausdruck für die Beobachtungen. (WIEDEMANN's Ann. 63. 36—43. Graz.) BODLÄNDER.

Arthur Lapworth, *Eine mögliche Grundlage der Theorie isomerer Umlagerungen in organischen Verbindungen*. Es lassen sich zahlreiche Fälle von isomeren Umlagerungen auf einen gemeinsamen Typus zurückführen, der durch die Formel:

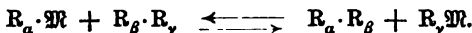


dargestellt wird.

Es findet in diesen Fällen immer die Wanderung einer labilen Gruppe von einem α -Atom zu einem γ -Atom statt, wobei die Doppelbindungen u. einfachen Bindungen ihren Platz von selbst ändern müssen. Sind keine Doppelbindungen vorhanden, so erfolgt Spaltung:



Hieraus erklären sich viele Zers. organischer Verbb. und die B. von Additionsverbb. aus ungesättigten Stoffen. Eine weitere Konsequenz dieser Anschauung ist die Formel:



Hierdurch werden viele Substitutionsprozesse gedeutet. Nimmt man mit ARMSTRONG an, daß immer Addition der Substitution vorangeht, so erklärt sich die B. von m-Derivaten aus gewissen Monoderivaten des Benzols. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 186. 246—50. [15/12.* 1897.]) BODLÄNDER.

W. W. J. Nicol, *Übersättigung und ihre Abhängigkeit von der Krystallform*. Als Hauptresultat früherer Unters. hatte Vf. die Ansicht ausgesprochen, daß es eine „Übersättigung“ im eigentlichen Sinne des Wortes nicht giebt, daß vielmehr „übersättigte“ Legg. ein niedrigeres, leichter l. Hydrat enthalten, als das ursprünglich in Leg. gebrachte. Mit Bezug auf dieses niedrigere Hydrat ist dann die Leg. eben nicht übersättigt. Fügt man einen Krystall des ursprünglich gel. Hydrates zu, so bewirkt die momentane Rückverwandlung des niedrigeren gel. in das höhere schwerer l. Hydrat sofortige Ausscheidung des letzteren. Diese Auffassung erweitert Vf. auf Grund der Resultate vorliegender Abhandlung zu dem Satze, daß, „sobald unter den Bedingungen des Experimentes zwei allotrope Modifikationen der gel. oder geschm.

Substanz existieren können, das Eintreten von Übersättigung, resp. Überschmelzung möglich ist“. Der Ausdruck „allotrope Modifikationen“ wird hier sowohl auf verschiedene Hydrate, wie auf kristallographisch dimorphe Formen angewandt.

Versuche: 1. Übersättigung, veranlaßt durch die Existenz verschiedener Hydrate. a. Eine übersättigte Lsg. von *Natriumthiosulfat* scheidet beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle mit nicht mehr als 2 H₂O aus. Die Krystalle der beiden Hydrate lassen sich leicht mkr. unterscheiden. — b. Eine übersättigte Lsg. von *Natriumsulfat* scheidet oberhalb 20° wasserfreies Salz aus, unterhalb 20° das Heptahydrat. — c. *Borax* krystallisiert aus übersättigten Lsgg. mit 5 Mol. H₂O. Die beiden Hydrate unterscheiden sich kristallographisch und in ihrer Löslichkeit. — d. *Bariumchlorid* giebt nur sehr schwierig übersättigte Lsgg.; doch weist auch hier die mkr. Unters. der aus einer w. gesättigten Lsg. sich abscheidenden Krystalle auf die Existenz zweier Hydrate hin. — e. *Bleiacetat*. Die in Krystallw. geschm. Krystalle liefern unterhalb 40° ein Hydrat mit 1 Mol. H₂O.

2. Übersättigung, veranlaßt durch die Existenz allotroper Formen bei krystallwasserfreien Verbb. a. Eine konz. Lsg. von *Kaliumnitrat* zeigt beim Verdunsten u. Mkr. alle Zeichen der Übersättigung. Es krystallisiert zuerst die hexagonale Form aus, welche dann plötzlich der normalen rhombischen Platz macht (Übersättigung). Durch Impfung einer Kaliumnitratlsg., aus der eine Anzahl hexagonale Krystalle auskrystallisiert waren, mit einem Partikel der rhombischen Modifikation, krystallisierte sofort die rhombische Form. Hierbei wurden die bereits gebildeten hexagonalen Rhomboeder undurchsichtig u. entwickelten nach allen Seiten hervorragende Prismen. — b. *Ammoniumnitrat*, bereits von LEHMANN untersucht, bildet übersättigte Lsgg. — c. *Silbernitrat*, bisher nur in der rhombischen Modifikation bekannt, giebt hexagonale Rhomboeder, wenn man einen Tropfen freiwillig verdunsten läßt. Bei Berührung mit der rhombischen Form erstarrt sofort die ganze Masse. — Ganz analoge Beobachtungen wurden an folgenden organischen Verbb. gemacht: *Acetanilid*, *Hydrochinon*, *Acetamid*, *Malonsäure*, *Mandelsäure*, *Resorcin*, *Weinsäure* und *Citronensäure*.

Vf. glaubt aus verschiedenen Gründen nicht, daß in allotropen Modifikationen, welche unter den angeführten Bedingungen bei denjenigen Verbb. beobachtet wurden, welche an sich wasserfrei krystallisieren, aus Hydraten der letzteren bestehen, wie OSTWALD bei der von ihm entdeckten rhombischen Modifikation des Natriumchlorats annimmt. — Die mitgeteilten Gesichtspunkte sollen weiterhin auf das Problem der „Überschmelzung“ angewandt werden. (Z. anorg. Ch. 15. 397—404. 31/12. [5/7.] 1897.)

MEYER.

C. Hoitsema, *Wässerige Lösungen von zwei Salzen mit einem gleichnamigen Ion*. Es wird die Erniedrigung oder Erhöhung der Löslichkeit eines Salzes durch Zusatz eines gleichionigen Salzes vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes diskutiert. Besprochen wird die von NERNST festgestellte Erniedrigung der Löslichkeit durch Zurückdrängung der Dissociation und die Beeinflussung der Löslichkeit durch B. von komplexen Salzen, Doppelsalzen und Mischkrystallen. Der Vf. glaubt schließen zu dürfen, daß es deshalb theoretisch unmöglich sei, daß ein Salz in dem Mischkrystall in Ionen gespalten sei, weil zwischen den Verteilungsverhältnissen der Ionen und Moleküle in flüssiger und fester Phase und den Dissociationskonstanten in beiden Phasen keine Beziehung bestehe. Für einen Beweis, daß in Lsgg. komplexer Salze, z. B. von Ferrocyaniden, gar keine Ionen der einfachen Salze, also Fe und CN, enthalten seien, sieht es der Vf. an, daß man diese Ionen durch die gewöhnlichen Rkk. nicht nachweisen könne. (Z. physik. Ch. 24. 577—607. 31/12. 1897. Breda.)

BODLÄNDER.

J. J. van Laar, *Über eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der Dissociations-*

wärmen von Elektrolyten. Bei der Erwärmung einer Lag. wird nicht nur der Dissoziationsgrad des Elektrolyten geändert, sondern auch die Dissociation des Lösungsmittels. Durch diesen Umstand wird, nach Ansicht des Vf., die totale Molekülzahl und dadurch die Konzentration der undissociierten Moleküle u. der Ionen geändert. Es ändert sich also der Dissociationsgrad des gelösten Stoffes direkt durch die Temperaturänderung und sekundär durch die von der Temperaturänderung bedingten Konzentrationsänderungen. Von diesen Erwägungen ausgehend, berechnet der Vf. auf Grund der von RAMSAY bestimmten Dissociationswerte des W. die Dissociationswärmen einiger Salze, wobei er Abweichungen bis 100% der nach den bisherigen Formeln berechneten Werte von den nach seiner Methode gefundenen Zahlen feststellen zu können glaubt. (Z. physik. Ch. 24. 608—14. 31/12. 1897. Utrecht.) BODL.

E. A. Klobbie, Gleichgewichte in den Systemen Äther-Wasser und Äther-Wasser-Malonsäure. Es wurde die Löslichkeit von W. in Ä. und von Ä. in W. bei Temperaturen von -4° bis $+95^{\circ}$ bestimmt. 100 g der oberen Schicht enthalten bei 20° 1,20—1,27 g W., und 100 g der unteren Schicht enthalten bei 19° 6,42—6,69 g Ä. Die Wassermenge der oberen Schicht steigt bei der Erwärmung; sie beträgt bei 95° 2,71%. Die Äthermenge der unteren Schicht sinkt bei der Erwärmung auf 82° bis auf 2,50%. Setzt man bei konstanter Temperatur von 15° Malonsäure zu, so steigt die Äthermenge der oberen Schicht und die Wassermenge der unteren Schicht, bis beide Schichten zusammenfallen, indem nur eine homogene Fl. mit 31,11% Malonsäure, 26,76% W. und 42,12% Ä. resultiert. Hierbei ist die Lag. noch nicht mit Malons. gesättigt. Eine bei 15° gesättigte Lag. von Malons. in reinem Ä. enthält 8% S, eine Lag. in reinem W. enthält 58,36% S. Es wurde auch die Löslichkeit von Malons. in Gemischen aus W. und Ä. bei 15° bestimmt. Neben fester Malons. ist nur eine Schicht beständig. Unter Anwendung der von ROOZEBOOM u. SCHREINEMAKERS angegebenen Dreiecksdarstellung wurden die Verhältnisse des Systems W., Ä., Malons. graphisch dargestellt. Ein konstantes Verteilungsverhältnis der Malons. zwischen W. und Ä. in den Systemen mit zwei flüssigen Phasen konnte nicht eintreten, weil bei Ggw. von Malons. die gegenseitige Löslichkeit von W. u. Ä. zunimmt. (Z. physik. Ch. 24. 615—32. 31/12. 1897. Leiden.) BODLÄNDER.

E. Schreiber, Zur Dissociation des Stickstoffhyperoxyds. E. und L. NATANSON haben (WIEDEMANN's Ann. 24. 454. [1885]; 27. 606. [1886]) die Dissociation des Stickstoffdioxys bei wechselnden Temperaturen und Drucken bestimmt und geprüft, ob ihre Zahlen sich durch die Formel von GIBBS u. BOLTZMANN für die Änderung der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur ausdrücken lassen. Sie fanden, daß diese Formel nicht anwendbar sei. Auch der Versuch von SWART (Z. physik. Ch. 7. 120; C. 91. I. 610). durch die Anwendung des Gesetzes von VAN DER WAALS auf diese Versuche die Zahlen von NATANSON mit der Theorie in Einklang zu bringen, schlug fehl. Nun ist die theoretische Formel aber so gestaltet, daß ein kleiner Fehler in der Gleichgewichtskonstante K für eine Temperatur einen sehr erheblichen Fehler bei der Ausrechnung der Konstanten der Formel bedingt. Indem der Vf. auf Grund einer sorgfältigen Fehlerbestimmung aus den Verss. der Gebrüder NATANSON die Werte von K eliminiert, die einen Fehler von mehr als 10% besitzen (etwa die Hälfte), gelangt er nach der theoretischen Formel zu Werten für die Änderung von K mit der Temperatur, die mit den gefundenen gut übereinstimmen. Aus den Verss. von BERTHELOT und OGIER (Ann. Chim. Phys. [5] 30. 382. [1883]) ergibt sich die spezifische Wärme des Stickstoffhyperoxyds; diese setzt sich aus den spezifischen Wärmen des Dioxys, NO_2 , und des Tetroxyds, N_2O_4 , u. aus der Dissociationswärme zusammen. Letztere läßt sich aus den Verss. von E. und L. NATANSON berechnen. Daraus ergeben sich die Molekularwärmen der beiden Bestandteile des in Dissociation begriffenen Gemisches. Die molekulare Dissociationswärme des Tetroxyds, N_2O_4 , ist

bei der absoluten Temperatur T : $q = 13132 + 2 T$. Die Molekularwärmen von N_2O_4 und NO_2 sind:

	c_p	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
N_2O_4	14,85	12,85	1,155
NO_2	8,43	6,43	1,31

(Z. physik. Ch. 24. 651—65. 31/12. 1897. Greifswald.)

BODLÄNDER.

J. P. Kuenen, *Versuche über die Kondensation u. die kritischen Erscheinungen von Gemischen zweier Stoffe*. Es wurden die spezifischen Volume der flüssigen und gasförmigen Phase in teilweise verflüssigten Gemischen zweier Gase bei verschiedenen Drucken und Temperaturen bestimmt. Die Resultate werden mit den Forderungen der Theorie von VAN DER WAALS verglichen. Über die Vers. an Gemischen aus Stickoxydul u. Äthan ist schon früher (Archs. néerland. sc. exact. et nat. [2] 1. 22; C. 97. II. 540) berichtet worden. Die Vers. an Gemischen aus Äthan u. Acetylen u. Äthan u. Kohlendioxyd führten zu qualitativ den nämlichen Ergebnissen. (Z. physik. Ch. 24. 667—96. 31/12. 1897. Dundee. Univ.-College.)

BODLÄNDER.

B. Kuriloff, *Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen β -Naphtol und Pikrinsäure in Benzollösung*. Aus den in der früheren Mitteilung (Z. physik. Ch. 24. 441; C. 98. I. 169) angegebenen Löslichkeiten von Naphtolpikrat bei Überschuss einer Komponente in Bzl. lässt sich schließen, dass das Naphtolpikrat in den Legg. nahezu völlig dissociert ist. Es ist das Prod. Naphtol $\times$ Pikrins. nahezu konstant. Dieser Schluss wurde durch die Siedepunktserhöhungen u. Schmelzpunktserniedrigungen der Legg. in Bzl. bestätigt. (Z. physik. Ch. 24. 697—702. 31/12. 1897. Amsterdam.)

BODLÄNDER.

Victor Rothmund, *Über den Umwandlungspunkt einer festen Lösung*. Wie der Gefrierpunkt einer Lsg. kleiner ist, als der des reinen Lösungsmittels, muß auch der Umwandlungspunkt einer festen Substanz in eine andere feste Modifikation geändert werden, wenn die feste Substanz eine fremde Substanz in isomorpher Beimengung enthält, also eine feste Lsg. bildet. Die Änderung des Umwandlungspunktes von festen Legg. ist von BELLATI und LUSSANA (Z. physik. Ch. 5. 322) unters. worden. Da diese Autoren von der unbewiesenen Annahme ausgingen, dass die fremde Substanz nur in einer von beiden Modifikationen l. ist, lassen sich ihre Zahlen nicht zu einer einwandfreien Molekulargewichtsbestimmung verwenden. Für den Fall, dass die fremde Substanz in beiden Modifikationen l. ist, gilt die Gleichung:

$$t_0 - t_1 = \frac{R T^2}{Q} (c_2 - c_1),$$

worin $t_0 - t_1$ die Erniedrigung des Umwandlungspunktes und c_2 und c_1 die molekularen Konzentrationen der fremden Substanz in beiden Modifikationen bedeuten. Ist k die Verteilungskonstante, also $c_1 = k c_2^n$, wo c_1 und c_2 die Konzentrationen in beiden Modifikationen n das Verhältnis ihrer Molekulargewichte bedeutet, so gilt die Gleichung:

$$t_0 - t_1 = \frac{R T^2}{Q} (c_2 - k c_2^n).$$

Ist $n = 1$, das Molekulargewicht in beiden Phasen also dasselbe, so ist:

$$t_0 - t_1 = \frac{R T^2}{Q} (1 - k) c_2.$$

Die Änderung der Umwandlungstemperatur ist also der Konzentration propor-

tional. Findet diese Proportionalität statt, so folgt umgekehrt, daß die Molekulargewichte der festen Substanz in beiden festen Legg. die gleichen sind.

Um auf dieser Grundlage zu einer Molekulargewichtsbestimmung zu gelangen, unters. der Vf. die isomorphen Mischungen von *Tetrachlorkohlenstoff* in *Tetrabromkohlenstoff*. Letztere Verb. krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur monoklin und wird bei $46,91^{\circ}$ regulär. Isomorphe Mischungen mit der Chlorverb. glaubt der Vf. durch Auflösen beider Verb. in A. u. Gießen der Leg. in W. dargestellt zu haben. Daß mit dem Tetrabromkohlenstoff, der sich hierbei in monoklinen Krystallen ausscheidet, Tetrachlorkohlenstoff ausfällt, geht aus der Erniedrigung des F. des Nd. bis um 5° hervor. Der Vf. erblickt hierin einen Beweis, daß beide Substanzen isomorph gemengt seien. Die Zus. der Krystalle wurde nicht direkt bestimmt, sondern aus den angewandten Mengen berechnet, wobei für die Verluste eine Korrektur dadurch gegeben wird, daß die Präparate nach Bestimmung des Umwandlungspunktes nochmals in A. gel., wieder durch W. gefällt und die Umwandlungspunkte von neuem ermittelt wurden. Die Bestimmung des Umwandlungspunktes erfolgte in wss. Suspension im BECKMANN'schen App. nach der von HITTOFF angegebenen thermometrischen Methode. Die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur ist der in Molekularprozenten ausgedrückten Konzentration der Krystalle an Tetrachlorkohlenstoff nahezu proportional und hat den gleichen Zahlenwert. Daraus schließt der Vf., daß Tetrachlorkohlenstoff in den beiden Legg. u. demnach auch das reine Lösungsmittel, der Tetrabromkohlenstoff in beiden Modifikationen, der monoklinen und der regulären, das gleiche Molekulargewicht besitzen. Die zweite Möglichkeit, daß die Konzentration des Tetrachlorkohlenstoffs in dem monoklinen Tetrabromkohlenstoff gegenüber der Konzentration im regulären Tetrabromkohlenstoff verschwindend klein sei, hält der Vf. aus dem oben angeführten Grunde für ausgeschlossen. (Z. physik. Ch. 24. 705—20. 31/12. 1897. München. Mineralog. Inst.) BODLÄNDER.

P. Duhem, *Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. Berichtigung.* Einige für das Gesamtergebnis unwesentliche fehlerhafte Entwicklungen in des Vf.'s früherer Abhandlung (Z. physik. Ch. 22. 545; C. 97. II. 12) werden gestrichen oder geändert. (Z. physik. Ch. 24. 666. 31/12. 1897.) BODLÄNDER.

P. Bonomi da Monte u. A. Zoso, *Über die Energie einiger Sulfonsäuren des Toluols und des Xylols.* Um festzustellen, ob die Einführung oder Stellsänderung einer Methylgruppe in eine aromatische Sulfonsäure deren Affinität modifiziere, wurde die Leitfähigkeit, das Inversionsvermögen und die Gefrierpunktserniedrigung der *Tolylsulfonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot SO_3H$, der *p-Tolylsulfonsäure*, $C_6H_4(CH_3)SO_3H$, der *p-Xylolsulfonsäure*, $C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CH_3 \cdot SO_3H$, und der *p-Xylolsulfonsäure*, $C_6H_3(CH_3)_3 \cdot SO_3H$, bestimmt. Es ergab sich, daß alle vier Säuren nahezu vollständig dissociiert sind, so daß ein Einfluß der Methylgruppen nicht erkannt werden kann. Es beträgt μ_{∞} für die vier SS. 350—351, u. $\mu_{100} - \mu_{\infty}$ variiert zwischen 11,24 u. 12,06. (Gaz. chim. ital. 27. II. 467—75. Padua.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

C. J. T. Hanssen, *Das genaue Gewicht von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff.* Der Vf. glaubt, daß die für die Atomgewichtsbestimmungen angewandten Gase nicht so weit gereinigt werden konnten, daß man mit Sicherheit angeben kann, daß das Verhältnis H:O:N von den Werten 1:16:14 in Wirklichkeit abweicht. (Chem. News 76. 304—5. 24/12. 1897.) BODLÄNDER.

M. Otto, *Untersuchungen über Oxon.* Die sehr umfangreiche Arbeit bringt zuerst eine Zusammenstellung der Darstellungsmethoden des Ozons, in der Vf. auch

einen von ihm selbst konstruierten App. zu diesem Zweck anbietet. Derselbe besteht aus zwei konzentrischen Röhren von 70 cm Länge und 1,5 mm Zwischenraum, deren innere mit Stanniol gefüllt ist, während die äußere mit einem Stanniolblatt bedeckt ist, u. der mit einem Funkeninduktor oder mit einem Wechselstrom von 6000 Volt verbunden wird. Bei der Konstruktion von Ozoneerzeugern muß man vor allen Dingen darauf achten, daß sich dieselben beim Gebrauch nicht erwärmen. Zu diesem Zweck macht Vf. eingehende Unterss. mit Strömen verschiedener Spannung, sowie über die Distanz der Elektroden. Es folgt die Beschreibung und Abbildungen eines komplizierteren Ozoneerzeugers, sowie einer zu diesem Zweck gebauten Dynamomaschine nebst Hilfsapparaten. Vf. gelangt zu dem Schluß, daß die Ausbeute an Ozon proportional der Zahl der Perioden des angewandten Wechselstroms ist.

Die zweite Abteilung der Arbeit besteht in einer Zusammenstellung der chem. Eigenschaften des Ozons. Vf. untersucht die Einw. des Ozons auf zahlreiche organ. Körper, und zwar bildet sich aus Methan Formaldehyd und Ameisensäure, aus Äthylen Acetaldehyd und Essigsäure, aber weder A., noch Glykol. Mit Acetylen reagiert Ozon unter starker Wärme- u. Lichterscheinung, zuweilen unter Explosion. Benzol giebt das schon früher erhaltene „Oxobenzol“, dem die Formel $C_6H_4O_2$ zuerteilt wird. Aus Eugenol, Safrol, Estragol u. ihren Isomeren entstehen die entsprechenden Aldehyde, so liefert Isoeugenol Vanillin, Isosafrol Piperonal. Bei der Einw. von Ozon auf Alkohole bilden sich meist die entsprechenden Aldehyde und SS., doch ist die Rk. schwach. Phenole werden von Ozon nur sehr wenig angegriffen; aus Anilin entsteht Chinon u. Azobenzol. Ebenso liefert p-Toluidin Azotoluol. (Ann. Chim. Phys. [7] 13. 77—144. Januar.)

POISNER.

Berthelot, *Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsäure*. (Ann. Chim. Phys. [7] 13. 64—70. Januar. — C. 98. I. 11.)

HESSE.

A. Miotati und U. Alvisi, *Über das elektrolytische Verhalten einiger komplexer Fluorsalze und Fluoroxysalze*. Vf. untersuchen das elektrolytische Verhalten der folgenden Salze: $\frac{1}{2}MoO_3F_2$, $3(NO_2)F = \frac{1}{2}(MoO_3F_2)(NH_4)_2$, ferner $\frac{1}{2}(NH_4)_2LiF$, dann $\frac{1}{2}(UO_2F_2)K_2$, endlich $\frac{1}{2}(UO_2F_2)(NH_4)_2$. Die ersteren Salze dissoziieren stark mit W., die Fluoroxysulfate dagegen nur normal. Das elektrolytische Verhalten der beiden Fluoroxysulfate führt die Vf. zu dem Schlusse, daß das Uran der sauren Gruppe stabil mehr als sechs Atome gefesselt enthält, d. h. mehr Atome, als nach der Annahme von WERNER zulässig wären. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 6. II. 376—81.)

FROMM.

Karl Przibylla, *Über Tripelnitrite einiger Metalle*. Doppelsalze von Nitriten dreier Basen waren bisher dargestellt: Nickel-Calcium-Kaliumnitrit (KÜNZEL), Nickel-Barium-Kaliumnitrit, $Ba \cdot Ni \cdot K_2 \cdot 6NO_2$ (LANG), u. Blei-Kupfer-Kaliumnitrit, $Pb \cdot Cu \cdot K_2 \cdot 6NO_2$ (VAN LESSEN). Vf. hat folgende Tripelnitrite neu dargestellt: *Kupfer-Blei-Ammoniumnitrit*, $Cu \cdot Pb \cdot (NH_4)_2 \cdot 6NO_2$. Man giebt eine Leg. von Cu- u. Pb-Nitrat in eine solche von NH_4 -Nitrat u. Na-Nitrit. Krystallinisch, schwarzblau. — *Kupfer-Calcium-Kaliumnitrit*, $Cu \cdot Ca \cdot K_2 \cdot 6NO_2$, aus $NaNO_2$, $CuCl_2$, $CaCl_2$ u. KCl in sehr konz. Leg., Absaugen des ausgeschiedenen Salzes und Waschen mit 85%ig. A. Tief grünes, krystallin. Pulver. — *Kupfer-Barium-Kaliumnitrit*, $Cu \cdot Ba \cdot K_2 \cdot 6NO_2$, das am leichtesten l. Salz der ganzen Reihe, wie das Ca-Salz. — *Kupfer-Barium-Ammoniumnitrit*, $Cu \cdot Ba \cdot (NH_4)_2 \cdot 6NO_2$, dem K-Salz ähnlich, zers. sich allmählich. — *Kupfer-Strontium-Kaliumnitrite*. Es bilden sich je nach der angewandten Menge des Strontiumsalzes zwei verschiedene Doppelsalze, von denen nur eines, nämlich die Verb. $Cu \cdot Sr \cdot K_2 \cdot 6NO_2$, mit Sicherheit rein isoliert werden konnte, die andere enthält weniger Sr. — *Kupfer-Strontium-Ammoniumnitrit*. Auch hier wurde die B. von Salzen mit verschiedenem Sr-Gehalt beobachtet. — Die Löslichkeit der angeführten Salze bei

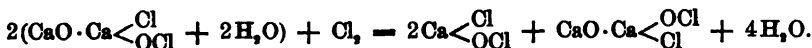
20° wurde bestimmt. — Fügt man zu einer Cu-Lsg. ein Nitrit, so tritt eine dunkelgrüne Färbung auf; solche Lsgg. entwickeln mit Schwefels. oder Salpeters. salpetrige S., ohne daß eine Farbenänderung bemerkbar wird. Salzs. dagegen bewirkt Blaufärbung, ohne daß Freiwerden von salpetriger S. beobachtet werden kann. Dieselbe entweicht vielmehr erst beim Erwärmen, wobei zugleich die Färbung verschwindet. Eine solche Färbung konnte nicht erzielt werden, wenn salpetrige S. in CuCl₂-Lsg. eingeleitet wurde. — Weiterhin wurden dargestellt: *Nickel-Blei-Kaliumnitrit*, Ni·Pb·K₂·6NO₂, ein schweres, braungelbes Pulver, *Nickel-Blei-Ammoniumnitrit*, wahrscheinlich kein einheitliches Doppelsalz, sondern ein Gemenge; ebenso liegt ein Gemenge vor im *Nickel-Barium-Ammoniumnitrit*, sowie in den entsprechenden Calcium- und Strontiumsalzen, wenigstens ließen sich aus den Analysenresultaten rationelle Formeln für die erhaltenen Prodd. nicht konstruieren.

Zur Darst. von Tripelnitriten des Eisens erwies es sich notwendig, mit stark konz. Lsgg. zu arbeiten und die Eisenlsg. in eine Lsg. zu geben, welche einen reichlichen Überschufs der Nitrite enthält. — *Eisen-Blei-Kaliumnitrit*, Fe·Pb·K₂·6NO₂, schwerer, rotgelber Nd. — *Eisen-Barium-Kaliumnitrit* konnte einheitlich und in ganz reinem Zustande nicht gewonnen werden; es scheinen hier Gemische vorzuliegen; auch werden dieselben bei der Behandlung mit W. zers. Dasselbe gilt von den entsprechenden Calcium- u. Strontiumsalzen, welche je nach der Konzentration der angewandten Lsgg. verschieden zusammengesetzt waren u. beim Behandeln mit W. mehr oder weniger Kalium- u. Strontiumsalz abgaben. (Z. anorg. Ch. 15. 419—46. 31/12. [22/9.] 1897. Vienenburg a. Harz.) MEYER.

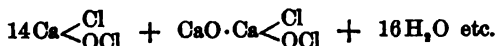
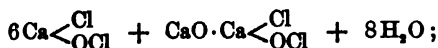
Hugo Ditz, *Versuch einer Erklärung für den Prozeß der Bildung des Chlorkalkes und seiner Zusammensetzung*. Vf. hat bei dem Studium der Litteratur über B. u. Zus. des Chlorkalkes die Beobachtung gemacht, daß, obwohl der bei den verschiedenen Unterss. verwendete Chlorkalk eine sehr wechselnde Zus. hatte, der Gehalt an wirksamem Chlor in ganz bestimmter Weise variierte. Vf. glaubt deshalb, daß der Prozeß der Chlorkalkbildung kein einheitlicher Vorgang ist, sondern daß sich zunächst ein intermediäres Prod. $\text{CaO} \cdot \text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ bildet im Sinne folgender Gleichungen:



Durch weitere Einwirkung von Chlor bildet sich ein Chlorkalk von der Form $2\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix} + \text{CaO} \cdot \text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$:



Dieser Prozeß kann sich theoretisch immer weiter fortsetzen und zur B. von Chlorkalken der Formeln:



führen. Vf. begründet weiterhin, daß eine solche Konstitution des Chlorkalkes mit

den bisher gemachten Erfahrungen und den bekannten Rkk. im Einklang steht, und stellt eigene Verss. zur Lösung der Frage in Aussicht. (Chem.-Ztg. 22. 7—9. 5/1.)

MEYER.

Ed. Defaocqz, Über die Verunreinigungen des Aluminiums und seiner Legierungen.

Vf. hat untersucht, in welcher Form die Verunreinigungen im Al enthalten sind, und zu diesem Zweck reines, elektrolytisch gewonnenes Al u. eine 3%ig. Legierung mit Cu der Einw. von 10%ig. und 20%ig. HCl und von Königswasser unterworfen. Es ergibt sich aus diesen Verss., daß der durch Lösen von Al in HCl entstehende Rückstand die Eigenschaften von unreinem Si besitzt. Der durch Einw. von Königswasser auf die 3%ige Legierung entstehende Rückstand ist gleichfalls sehr unreines Si. Der durch Einw. von 10%ig. HCl auf die Legierung gewonnene Rückstand ist ein komplexes Gemenge von Cu, Si, Fe und Al. Die entstehenden Legg. enthalten SiO_2 , welche wahrscheinlich von der Zers. der Eisen-, Kupfer- und Aluminiumsilicide herrührt. Die Oxydierbarkeit der Rückstände ist sehr groß. Einige binden den Luftsaauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur schon auf dem Filter. Die Verunreinigungen des Al gehen bei dieser Einw. von verd. SS. teilweise auch in Leg. Man kann daher diese Einw. nicht zur Bestimmung der Verunreinigungen verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1174—77. [27/12.* 1897.] Lab. v. MOISSAN.) HESSE.

Julius Thomsen, Über das Atomgewicht des Aluminiums. Vf.'s Unters. über das Atomgewichtverhältnis zwischen Sauerstoff u. Wasserstoff (Z. anorg. Ch. 11. 14; C. 96. I. 534) wurden in der Weise durchgeführt, daß einerseits das Gewicht Wasserstoff bestimmt wurde, welches eine bestimmte Gewichtsmenge Aluminium mit Kalilauge entwickelte, andererseits das Gewicht Sauerstoff, welches zur Verbrennung des in derselben Weise entwickelten Wasserstoffes erforderlich ist. Für diese Bestimmungen war es nicht notwendig, absolut reines Aluminium anzuwenden, wenn nur bei allen Versuchsreihen dieselbe Qualität Metall benutzt wurde. Will man jedoch die in jener Arbeit gewonnenen Resultate zu einer Berechnung des Atomgewichtes des Aluminiums verwenden, so spielen natürlich die Verunreinigungen des Metalles eine Rolle. Vf. hat deshalb das von ihm benutzte Aluminium analysiert. Dasselbe enthielt 0,8% Si und 0,3% Fe. Indem man das ebenfalls Wasserstoff entwickelnde Si auf Al umrechnet, erhält man die nötige Korrektur für die bei den Verss. angewendete Gewichtsmenge des Metalles. Außerdem muß die Kontraktion berücksichtigt werden, welche bei der Leg. des Al in Kalilauge eintritt, welche bewirkt, daß das gefundene Gewicht Wasserstoff etwas geringer ausfällt, als dem wirklich entwickelten Wasserstoff entspricht. Diese Kontraktion hat Vf. nunmehr bestimmt. Mit Berücksichtigung dieser beiden Korrekturen berechnet sich das Atomgewicht des Aluminiums auf Wasserstoff bezogen zu 26,77, auf Sauerstoff bezogen zu 26,992. Diese beiden Bestimmungen sind, gemäß der angewandten Methode, unabhängig von einander und als direkte Bestimmungen aufzufassen. Dem vom Vf. befolgten Verf. kommt das von MALLET eingeschlagene am nächsten, welcher für Al (auf H bezogen) 26,89 u. 26,867 fand. Vf. hält jedoch seine Resultate für sicherer, da MALLET zu geringe Mengen Al verwendete, das Gewicht des entwickelten Wasserstoffes aus dem gemessenen Volum berechnete, einen unzweckmäßigen App. verwandte und schließlich die Kontraktion der Leg. unberücksichtigt ließ. (Z. anorg. Ch. 15. 447 bis 453. 31/12. [6/10.] 97. Kopenhagen. Univ.-Lab.) MEYER.

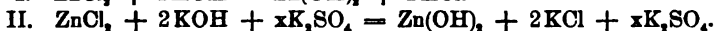
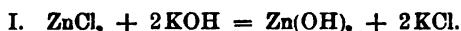
P. Lebeau, Über die Darstellung von Berylliumlegierungen. Legierungen von Beryllium und Kupfer. Die Beryllerde kann bei der Reduktion mit C im elektrischen Ofen nur bis zur Bildung von Carbiden, nicht zum freien Metall reduziert werden. Bei der Anwendung eines Metalls zur Reduktion entstehen Legierungen des Be. **Legierungen von Beryllium und Kupfer.** Dieselben bilden sich beim Erhitzen eines Gemenges von Kupferoxyd, Berylliumoxyd und Kohle im elektrischen Ofen. Vf.

beschreibt die Operationen zur Gewinnung der Legierungen genauer. Die Legierungen mit einem Gehalt von ca. 10% Beryllium sind hellgelb, fast weiß. Die Legierungen mit 5% sind gelber, lassen sich feilen und polieren, in der Kälte und in der Hitze hämmern. An der Luft oxydieren sie sich nicht, in HNO_3 sind sie ll. Zur Gewinnung von Legierungen mit kleinerem Gehalt an Beryllium werden die hochprozentigen Legierungen mit einer bestimmten Menge Cu geschmolzen. Eine Legierung mit 1,32% Be ist goldgelb, klangvoll, läßt sich leicht feilen und schmieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1172—74. [27/12.* 1897.] Lab. von MOISSAN.) HESSE.

Wyruboff und A. Verneuil, *Über das Atomgewicht des Cers*. Vf. wenden sich gegen die Darlegungen von BOUDOUARD (S. 235) u. bestreiten, daß die Unterschiede in ihren Zahlen von derselben Größe seien, wie diejenigen bei BOUDOUARD's Zahlen. Sie halten an der Einheitlichkeit des Cers fest und erwarten, daß BOUDOUARD eine Probe des Körpers, welcher das Cer verunreinigt, vorlege und seine Eigenschaften beschreibe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1180—81. [27/12.* 1897.]) HESSE.

G. Bangé, *Über ein Chromonatriumcarbonat*. Vf. teilt die Darst. eines dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 474; C. 96. I. 793) beschriebenen Chromoammoniumcarbonat analogen *Chromonatriumcarbonats* mit. Dasselbe bildet ein Hydrat mit 10 Mol. Krystallwasser von der Zus. $\text{CO}_2\text{Cr}\cdot\text{CO}_2\text{Na}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, rotbraunes Krystallpulver, welches energisch reduzierend wirkt, H_2O unterhalb 100° unter B. von H zers. Es ist ll. in k. W., die Löslichkeit vermindert sich aber mit der Zeit anscheinend infolge von Polymerisation. Dieses rote Salz verliert im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur H_2O , beim Erhitzen auf 100° entsteht ein Salz mit 1 Mol. H_2O von der Zus. $\text{CO}_2\text{Cr}\cdot\text{CO}_2\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$, gelbes Pulver von ähnlichen Eigenschaften, wie das erstere. Beim Erhitzen an der Luft oxydiert es sich unter B. von Natriumchromaten, bei Einw. von k., gekochtem H_2O wird das Salz in die Verb. mit 10 Mol. Krystallwasser verwandelt. Wie das braune Salz zers. es bei 100° Wasser. H_2SO_4 und HCl l. das Salz unter B. blauer Legg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1177 bis 1180. [27/12.* 1897.] Ecole supérieure de Pharmacie. Lab. v. MOISSAN.) HESSE.

Vernon J. Hall, *Eine Studie über Zinkhydroxyd im Niederschlag*. Vf. hat das Verhalten des Zinkhydroxyds gegen gel. Stoffe näher untersucht, namentlich gegen Chlor, wie gegen Kaliumsulfat und Kaliumchlorid im Sinne folgender Gleichungen:



Die Verss. wurden in gleicher Weise und Richtung, wie beim Eisenhydroxyd (Amer. Chem. J. 19. 512; C. 97. II. 253) angestellt, dem sich ja das Zinkhydroxyd in seinem Verhalten, abgesehen von seiner Löslichkeit in überschüssigem Alkali, eng anschließt. Vf. hat in mehreren Versuchsreihen noch genauer den Einfluß der Konzentration und der Temperatur bei diesen Rkk. studiert und dabei gefunden, daß Erhöhung der Temperatur den Gesamtbetrag an Metalloxyd wie an Chlor im Nd. bedeutend vermindert. (Amer. Chem. J. 19. 901—12. Dezember 1897. Chem. Lab. Northwestern Univ. Evanston. Ill.) ROTH.

Theodore William Richards und Allerton Seward Cushman, *Eine Revision des Atomgewichtes von Nickel. Erste Mitteilung. Die Analyse des Nickelbromids*. Die Reinigung des angewandten Nickelbromids erfolgte durch Dest. in einem Wasserstoffstrom. Es gelang, unter sorgfältigem Ausschluss von W. Präparate zu erhalten, die sich völlig klar in W. lösten u. von Feuchtigkeit ganz frei waren. Das wasserfreie *Nickelbromid* hat D. 4,64; es l. sich ziemlich langsam in W. u. ist nicht sehr hygroskopisch. Durch eine geeignete Anordnung gelang es, das Nickelbromid unter

völligem Ausschluss von Feuchtigkeit zu wägen. Die Methoden zur Reinigung des für die Herstellung von Bromid benutzten Nickels werden eingehend beschrieben. Als Ausgangsmaterial diente teils die reinste Handelsware, teils das nach dem Verf. von MOND, LANGER und QUINCKE durch Dest. des Kohlenoxydnickels gereinigte Metall. Es wurde eine erfolgreiche Reinigung des Metalls durch häufige Umkrystallisation der gut krystallisierenden Verb. $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ bewirkt. Die Analyse erfolgte durch Titration der Lsg. des reinsten gewogenen Nickelbromids mit Silberlag, und durch Wägung des dabei entstandenen Bromsilbers. In 7, resp. 14 Bestimmungen ergaben sich, bezogen auf O = 16, für das Atomgewicht des Nickels Werte zwischen 58,670 u. 58,709, im Mittel der Werte 58,690 oder, bezogen auf O = 15,88, der Wert 58,25. Die Zahlen sollen durch weitere Analysen von Nickelverb. nach anderen Methoden noch kontrolliert werden. (Proc. of the Am. Acad. of Arts and Sciences 33. Nr. 7; Chem. News 76. 284—86. 293—96. 307—8. 10.—24/12. 1897.)

BODLÄNDER.

Berthelot, *Direkte Einwirkung der Schwefelsäure auf Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur.* (Ann. Chim. Phys. [7] 13. 70—72. Januar. — C. 98. I. 86.) HESSE.

Berthelot, *Einfluss des Sauerstoffs auf die Zersetzung der Wasserstoffsäuren durch die Metalle, insbesondere durch Quecksilber.* (Ann. Chim. Phys. [7] 13. 73—76. Januar. — C. 98. I. 87.) HESSE.

E. Rimbach, *Über die Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser.* Vf. hat im Anschluß an die Arbeiten von VAN'T HOFF eine Reihe von *Kadmiumdoppelchloriden* in Bezug auf ihre Löslichkeit und Zersetzlichkeit in W. studiert, um hiermit einen Beitrag zu der Frage zu liefern, in welchen Zusammenhang die Spaltung zu der stöchiometrischen Zus. der Doppelsalze u. die Natur ihrer Komponenten steht. Zur Unters. wurden die Doppelsalze des Kadmiumchlorids mit NH_4Cl , nämlich $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$ und $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$, mit KCl , nämlich $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$ und $4\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$, mit BaCl_2 , nämlich $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mit MgCl_2 , nämlich $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, herangezogen. Die Prüfung auf Vorhandensein u. Art des Zerfalls erfolgte so, daß mit den reinen Doppelsalzen Löslichkeitsbest. bei wechselnden Temperaturen ausgeführt u. durch Analyse der Lsg. (u. event. der Bodenkörper) neben der Menge des gel. Salzes auch das Atomverhältnis der in demselben enthaltenen Elemente ermittelt wurde. Auf die Diskussion der bei den einzelnen Doppelsalzen erhaltenen Resultate kann hier nicht eingegangen werden. Die Ergebnisse der Arbeit werden vom Vf. in folgender Weise zusammengefaßt:

Die äquimolekularen Doppelsalze des Chlorkadmiums mit Ammonium- und Kaliumchlorid haben nicht, wie bisher nach v. HAUER angenommen wurde, gleichmäßig die Formel $\text{RCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; es krystallisiert vielmehr das Ammonsalz wasserfrei als $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$, das Kaliumsalz mit 1 Mol. H_2O als $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Damit übereinstimmend ist die Krystallform der Salze eine verschiedene.

Von den untersuchten Doppelchloriden werden die Verb. $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$ und $4\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$ durch W. zers. Die Zers. verläuft bei beiden derart, daß bei niederen Temperaturen eine Spaltung in das äquimolekulare Doppelsalz $\text{RCl} \cdot \text{CdCl}_2$ und RCl eintritt, bei höherer Temperatur bildet sich aus diesen Körpern die Verb. $4\text{RCl} \cdot \text{CdCl}_2$. Für die Temperaturgrenzen von etwa -3° bis $+105^\circ$ befinden sich beide Doppelsalze stets noch innerhalb ihres Umwandlungsintervalles.

Nicht zers. werden durch W. die Doppelchloride $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$, $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; sie befinden sich demnach von etwa 0° bis zur Siedegrenze der Lsg. außerhalb ihres Umwandlungsintervalles. Bei der Diffusion zerfallen diese unzersetzt l. Doppelsalze so, daß das Chlorkadmium als der schwerer diffundierende Bestandteil erscheint.

Bei sämtlichen unzersetzt l. Doppelchloriden ist der Wert $\frac{dP}{dt}$, die Löslichkeitszunahme mit der Temperatur, bedeutend höher, als bei den Einzelsalzen; allgemeine Beziehungen zwischen Löslichkeit der Doppelsalze und ihrer Komponenten sind nicht festzustellen; dieselben ändern sich mit der Temperatur und der angewendeten Definition der Löslichkeit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3073—89. 10/1. [15/12. 1897.] Berlin. II. chem. Univ.-Lab.) MEYER.

C. Roessler, *Über die Tellurverbindungen des Platins*. Bei der Verarbeitung von Hüttenailber von Pertusola (Oberitalien) auf Silbernitrat konnte aus dem in W. unl. Rückstand eine Verb. von Platin u. Tellur isoliert werden. Synthetisch erhält man ein *Tellurplatin*, $PtTe_2$, wenn man beide Metalle fein verteilt u. innig vermengt gelinde erhitzt und den Überschuss von Te durch Auskochen mit Kalilauge entfernt, als graues, krystallinisches Pulver. Besser krystallisiert (in Oktaedern) erhält man die Verb. durch Schmelzen des Platins mit der zehnfachen Menge Tellurs unter einer Boraxdecke und Ausziehen der Schmelze mit k. verd. HNO_3 . Tellurplatin ist beständig gegen konz. Salpeters. u. Kalilauge. Durch Kalilauge u. Zink wird Tellurkalium gebildet. In der Lötrohrflamme schmilzt es unter Verlust von Tellur. Bei vorsichtigem Schmelzen auf Kohle erhält man eine Verb. von der Zus. $PtTe$, welche unter bestimmten Bedingungen als wohl ausgebildetes Polyeder mit glänzenden Flächen erscheint. Ob hier wahre Krystallindividuen vorliegen, ist jedoch zweifelhaft; vielmehr dürfte es sich wie bei den Pyromorphitpolyedern um Aggregate einzelner Krystalle handeln. Diese Krystallisationserscheinung wird übrigens auch bei tellurärmeren Prodd. als $PtTe$ beobachtet und bleibt bestehen, bis etwa die Zus. Pt_2Te erreicht ist. Bei weiterem Tellurverlust erstarrt die geschmolzene M. kugelig, und die den Polyedern eigene ausgesprochene Spaltbarkeit ist nicht mehr vorhanden.

Fällte man eine Lsg. von Tellur u. überschüssigem Platinchlorid mit schwefliger S., so wurden Ndd. erhalten, welche keine einheitliche Zus. zeigten. (Z. anorg. Ch. 15. 405—11. 31/12. [6/9.] 1897. Frankfurt a. M.) MEYER.

Paul Rohland, *Über das Verhalten einiger Salze der Platinwasserstoffsäure*. Vf. hat zunächst die Löslichkeit von *Bariumchlorid*, *-bromid* und *-jodid* in Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol bestimmt und gefunden, daß die Löslichkeit mit steigendem C-Gehalt, resp. mit abnehmendem Sauerstoffgehalt des Lösungsmittels stark abnimmt, daß der Methylalkohol im Vergleich zu den höheren Alkoholen eine hervorragend große Lösungsfähigkeit für die drei Halogensalze besitzt, u. daß schließlich das Jodid in jedem Falle am leichtesten, das Chlorid am schwersten l. ist. Vf. bringt diese Thatsachen in Beziehung zu der verschiedenen Affinität der Halogene zum Sauerstoff.

1 Gewichtsteil braucht zur Lsg. bei Zimmertemperatur	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol
$BaCl_2 + 2 aq.$	78	7000	100 000
$BaBr_2 + 2 aq.$	36	207	652
$BaJ_2 + 2 aq.$	22	93	307

Vf. verwertet die große Löslichkeit des Chlorbariums in Methylalkohol für die Kalibestimmung im Kainit. Bei dieser wird bekanntlich nach FRESSENIUS zuerst die Schwefels. mit Chlorbarium herausgeschafft, wobei ein Überschuss des Fällungsmittels vermieden werden soll. Ein solcher ist aber, wie Vf. an der Hand des Massenwirkungsgesetzes nachweist, unerläßlich. Bei dem nachfolgenden Eindampfen mit Platinchlorid bilden sich K-, Na-, Mg-, Ca-, Ba-Platinchlorid, ein Gemisch, aus dem bekanntlich das K-Salz durch Aufnehmen mit A. und Ä. isoliert wird. — Vf. hat nun das Verhalten der erwähnten Platinchloriddoppelsalze gegen A. studiert u. ge-

funden, daß dieselben bei der Behandlung mit Methyl- oder Äthylalkohol in ihre Komponenten — PtCl_4 und das andere Chlorid — zerfallen; da nun BaCl_2 , sowie NaCl in Äthylalkohol an sich wenig l. sind, und ihre Löslichkeit durch die in alkoh. Lsg. befindlichen Chloride noch herabgedrückt wird, so wird das Kaliumplatinchlorid leicht verunreinigt u. muß in praxi thatsächlich noch mit sd. W. behandelt werden. Nach Vorschlag des Vf.'s soll man daher die zur Sirupkonsistenz eingedampften Platinsalze nicht mit Äthyl-, sondern mit Methylalkohol digerieren, worin BaCl_2 ll. ist. Man braucht in diesem Fall mit dem Zusetzen des BaCl_2 zur Fällung der Schwefels. nicht so vorsichtig zu sein und erhält gleich reines Kaliumplatinchlorid zur Wägung. Die Methode liefert gute Resultate. (Z. anorg. Ch. 15. 412—18. 31/12. [14/9.] 1897. Halle a. S.) MEYER.

Organische Chemie.

Berthelot u. Vieille, *Über Lösungen von Acetylen und deren explosive Eigenschaften.* (Ann. chim. Phys. [7] 13. 6—18. Januar. — C. 97. II. 18.) HESSE.

Berthelot und Vieille, *Über die Zersetzung des Lösungsmittels bei der Explosion von Acetylenlösungen.* (Ann. Chim. Phys. [7] 13. 18—23. Januar. — C. 97. II. 18. 19.) HESSE.

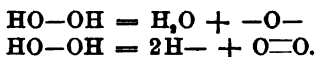
Berthelot u. Vieille, *Über einige Bedingungen der Fortpflanzung der Zersetzung des reinen Acetylens.* (Ann. Chim. Phys. [7] 13. 24—29. Januar. — C. 97. II. 19.) HESSE.

J. U. Nef, *Über das zweiwertige Kohlenstoffatom* (4. Abhandlung). *Die Chemie des Methylens.* (Fortsetzung von S. 181.) B. Über die Reaktionen des Benzaldehyds, des nascenten Oxyphenylmethylens und des nascenten Acetoxyphenylmethylens. Die Aldehyde, Ketone u. Fettsä. sind ungesättigte Körper, da sie eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoffatom und Sauerstoff enthalten, welche bei allen Umsetzungen den Angriffspunkt bildet (LIEBIG's Ann. 270. 292. 300. 319. 322; 287. 279; C. 92. II. 475; 95. II. 595). Dieselben zeigen weit größere Additionsfähigkeit, als die meisten Olefinderivate, nur zerfallen die Additionsprodd. wegen ihres niedrigen Dissociationspunktes sehr leicht wieder in ihre Komponenten. In wss. Lsg. sind diese Substanzen gleichzeitig mit den dissociierten Molekülen vorhanden, so z. B. die Meta- und Orthokohlensä., $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ u. $\text{C}(\text{OH})_2$, neben Kohlendioxyd, CO_2 , indem hier fortwährend chemische Zers. u. Vereinigungen stattfinden. Die Dissociation dieser Additionsprodd. kann unter Wasserverlust in verschiedener Weise vor sich gehen, und kann man z. B. durch Zusatz verschiedener Dissociationsmittel das Äthylidendihydroxyd, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$, zwingen, nach Belieben sich in Vinylalkohol, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{OH}$, Acetaldehyd, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{O}$, oder Oxyäthyliden, $\text{CH}_2\cdot\ddot{\text{C}}\cdot\text{OH}$, zu zersetzen.

a. Verhalten von Benzaldehyd gegenüber Essigsäureanhydrid unter verschiedenen Bedingungen. Benzaldehyd (20 g) und Essigsäureanhydrid (20 g) geben bei Ggw. von Eg. (10 g), am besten bei 150—180°, aber auch schon bei gewöhnlicher Temp., Benzylidendiacetat, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OCO}\cdot\text{CH}_3)_2$ (F. 46°; Kp₁₀. 154°; flache Krystalle aus Lg.; s. a. WICKE, LIEBIG's Ann. 102. 368; GEUTHER, LIEBIG's Ann. 106. 251), indem zunächst das Additionsprod. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})(\text{OCO}\cdot\text{CH}_3)$ sich bildet, das sich in Essigs. und nascenten Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{O}$, dissociert, welch' letzterer nun Essigsäureanhydrid auseinanderreißt und anlagert. — Ein Gemenge von Benzaldehyd u. Essigsäureanhydrid liefert in einem offenen Kolben an der Luft im diffusen Licht (43 Tage) oder im Sonnenlicht (20—25 Tage) ein Gemenge von Benzoylacetylhydroperoxyd, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (F. 37—39°; zunächst Öl, dann farblose, flache Nadeln aus Lg.; sehr explosiv; explodiert bei 85—100°), und Benzoylacetyloxyd, welche am besten durch heftiges Schütteln mit konz. Salpeters. (D. 1,4;

2—3 fache Menge) getrennt werden, indem hierbei das Benzoylacyloxyd zu Benzoës. und Essigs. oxydiert und eventuell noch vorhandenes Benzylidendiacetat in Benzaldehyd und Essigs. übergeführt wird; das Hyperoxyd löst sich dagegen nur spurenweise u. unverändert auf. Ohne Beimengung von Benzoylacyloxyd bildet sich das Benzoylacylhyperoxyd durch Stehenlassen (2—4 Tage) einer Mischung von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid u. Sand in Schalen an der Luft. Durch verd. Natronlauge zers. sich das Benzoylacylhyperoxyd langsam in der Kälte in Benzoës., Natriumhyperoxyd, Sauerstoff und geringe Mengen von Benzoylhyperoxyd (F. 110°). Mit rauchender Salpeters. liefert dasselbe glatt in der Kälte das *m*-Nitrobenzoylacylhyperoxyd, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} - \text{O} \cdot \text{O} - \text{OC} \cdot \text{CH}_3$ (F. 68°; farblose Nadeln aus Methylalkohol, Lg.; verpufft heftig beim Erhitzen). — Das schon von GERHARDT, LOIR u. in neuerer Zeit von AUTENRIETH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 3189; C. 88. 92) dargestellte Benzoylacyloxyd entsteht nach Vf. aus Benzoës. und Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur und spaltet sich in einer Schale an der Luft in Benzoës. und Essigs. *Dibenzoylhyperoxyd* (PECHMANN und VANINO, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1510; C. 94. II. 152) (F. 110°; melsbare Prismen aus CS_2 ; sehr beständig), tritt bei letzteren Rkk. nicht auf. — Das von BRODIE (J. Chem. Soc. London 17. 274) dargestellte *Diacetylhyperoxyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} - \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (F. 30°; Kp_{760} 63°; flache, durchsichtige Krystalle von scharfem, stechendem Ozongeruch; enorm explosiv; etwas l. in k. W.; langsam l. in Sodalsg.; durch Natronlauge schnell in Essigs. u. Natriumhyperoxyd, resp. Sauerstoff gespalten), entsteht nach Vf. glatt aus H_2O und Essigsäureanhydrid. Dasselbe verhält sich gegenüber Benzaldehyd und Benzoës. völlig indifferent. — Benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd liefern unter bestimmten Bedingungen (Temperatur nicht über 30°) und bedeutender Wärmeentw. das *Diphenylformalhyperoxydhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) - \text{O} \cdot \text{O} - \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (F. 60—62°, Krystalle aus Bzl., unl. in W.). Dasselbe dissociiert sehr leicht und wird durch Essigsäureanhydrid in der Kälte glatt in Acetylhyperoxyd, Eg. und Benzaldehyd gespalten.

b. Über die Vorgänge, die bei der langsamen Verbrennung stattfinden. Bei der langsamen Verbrennung wird zunächst das W. von der verbrennbaren Substanz zers., hierauf der Sauerstoff der Luft durch den hierdurch freigewordenen Wasserstoff in Wasserstoffhyperoxyd übergeführt, dieses dann unter Freiwerden aktiven Sauerstoffs dissociert. H_2O oxydiert unter Umständen den gewöhnlichen Sauerstoff zu Ozon (Verbrennung des Phosphors), niemals aber wird der Sauerstoff der Luft direkt aufgenommen oder aktiviert, sondern indirekt durch Aufnahme von aus W. gebildetem Wasserstoff in den Kreislauf der Rk. gebracht. Die sogen. Ozonrkk. gehören dem atomischen Sauerstoff an, und ist auch dem letzteren der Ozongeruch eigen. Wasserstoffhyperoxyd kann im Gegensatz zu seinen acylierten Derivaten (Acetylhyperoxyd etc.) sowohl ein Reduktions-, als auch ein Oxydationsmittel sein, indem dasselbe in zweierlei Weise dissociert werden kann:

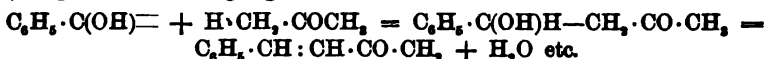


Bei Behandlung mit Ozon, Silberoxyd etc. tritt die Dissociation vorzugsweise auf letztere Weise und bei Behandlung des H_2O_2 mit leicht oxydierbaren Metallen (Zn, Fe etc.), sowie auch bei Ggw. von Palladiumwasserstoff etc. vorzugsweise nach ersterer Gleichung ein. Bei den gewöhnlichen Verbrennungserscheinungen kommt die Frage, ob ein Metall oder eine ungesättigte Substanz das Sauerstoffmolekül $\text{O}=\text{O}$ dissociert, nicht in Betracht, da hier das spurenweise vorhandene W. die große Rolle spielt; eine direkte Dissociation der beiden im Sauerstoffmolekül vorhandenen Atome ist nicht nachgewiesen.

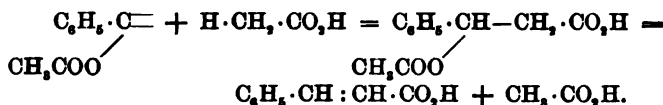
c. Über das Verhalten des Benzaldehyds gegenüber alkoholischem Natriumäthylat, resp. wässerigem Kali. Der Übergang des Benzaldehyds

durch konz. Ätzalkalien in Benzylalkohol und Benzoës. (äquivalente Mengen) beruht auf einer Dissociation des primär gebildeten *o*-Dioxytoluols in Phenylloxymethylen, $C_6H_5 \cdot C(OH)=$, welches das W. unter B. von Benzoës. zers., worauf der freigewordene Wasserstoff einen Teil des Aldehyds zu Benzylalkohol reduziert. Ebenso erfolgt die Umsetzung bei der Behandlung des Benzaldehyds mit Natriumäthylat. Bei Zusatz von frisch gefälltem HgO oder ammoniakalischer Silberlag. zu einer wsa., alkal. Lag. von Benzaldehyd reduziert der frei gewordene Wasserstoff vorzugsweise die Metall-oxyde zu Metall, während Benzaldehyd, genau wie bei der langsamen Verbrennung an der Luft, vollständig in Benzoës. übergeht. Ganz analog verhält sich Formaldehyd gegen Ätzalkalien, indem es in Methylalkohol und Ameisensäure gespalten wird (LÖW, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 145; C. 87. 298). Es läßt sich der Schluss ziehen, daß bei allen Oxydationserscheinungen in wsa. Lag. das W. neben der lösenden Wirkung auch immer einen aktiven Anteil nimmt. Bei der Oxydation eines Alkohols zu einem Aldehyd, resp. Keton, oder von einem Aldehyd zu einer Säure, wird zunächst Dissociation unter Abspaltung von W. und B. von Methylenderivaten eintreten, worauf letztere das W. zers., und der frei gewordene Wasserstoff das Oxydationsmittel, analog wie den Sauerstoff der Luft bei der langsamen Verbrennung, reduziert. Analog erklärt sich das Verhalten der Aldehyde, Ketonalkohole, Aldehydalkohole, der Zuckerarten gegenüber ammoniakalischer Silberlag. u. FEHLING'scher Lag. Dasselbe gilt für die Gärungs- und Verwesungserscheinungen. Die Kraft der Pflanze, die Kohlensäure der Luft zu reduzieren, kommt von den durch Dissociation (an der Sonne) ihrer Bestandteile gebildeten Methylenderivaten her, welche W. zersetzen. Die Überführung des Traubenzuckers in A. und CO_2 bei der geistigen Gärung, sowie auch die Milchsäure-, resp. Buttersäuregärung, beruhen zunächst auf einer Dissociation, z. B. des Zuckermoleküls durch die organisierten Fermente, resp. aus diesen abgesonderte Kontaktmittel in Methylenderivate, welche dann W. unter Freimachung nascenten Wasserstoffs zersetzen. Dissociationsvorgänge liegen noch u. a. zu Grunde der Reduktion der FEHLING'schen Lag. und ammoniakal. Silberlag. durch Hydroxylamin und β -substituierte Hydroxylamine, der Zers. des festen Hydroxylamins in Stickstoff, Stickoxydul, salpetrige S. u. Ammoniak (LOBBY DE BRUYN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 967; C. 94. I. 948), ferner den Umsetzungen der CURTIUS'schen Diazofettkörper mit Halogenen, SS., Halogenwasserstoffen, W., Alkoholen, Benzol, Benzaldehyd etc.

d. Über die PERKIN'sche Rk.; B. von Zimmts. aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Die Zers. von W., resp. A. durch nascentes Phenylloxymethylen tritt nicht ein, wenn Substanzen zugegen sind, die viel leichter dissociieren. Solche Substanzen sind Acetaldehyd, $H-CH_2 \cdot CHO$, Aceton, $H-CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ etc.; die letzteren werden deshalb bei den Kondensationen von CLAISEN u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 1459; 23. 979; LIEBIG's Ann. 223. 137; C. 90. I. 862) folgendermaßen angelagert:



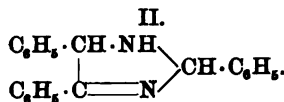
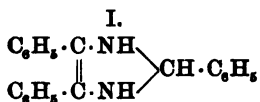
Die B. von Zimmts. bei der PERKIN'schen Rk. läßt sich auf eine intermediäre B. von Benzylidendiacetat zurückführen, welches durch Natriumacetat in Phenylacetoxymethylen dissociiert wird, das dann sofort Essigsäure, resp. Anhydrid anlagert:



So entsteht Zimmts. in guter Ausbeute beim Erhitzen (160–180°; 10 Stdn.) von Benzylidendiacetat (28 g), Eg. (33 g) und Natriumacetat, Zusatz von W. etc. — Bei

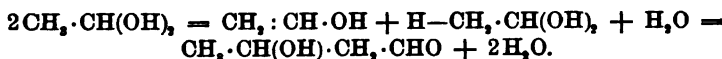
sehr vielen Synthesen reagiert Benzaldehyd nach der Carbonylkondensation $C_6H_5 \cdot CH=O$, und gehören hierher die Kondensationen von CLAISEN (LIEBIG's Ann. 218. 121; 223. 137) mit Aceton, Acetophenon, Malonsäureäther bei Ggw. von Salzs. etc., die Kondensationen des Benzaldehyds mit Phenolen u. aromatischen Aminen mittels Chlorzink u. Salzs., die Rosanilinbildung etc. In Fällen, in welchen die PERKIN'sche Rk. mit Essigs., d. h. ohne Gebrauch von Anhydrid, gelingt (FITTIG, LIEBIG's Ann. 227. 48), liegt eine Carbonylkondensation vor.

e. Über die Benzoinkondensation und die B. von Hydrobenzamid. Beim Erhitzen von Benzaldehyd in wass.-alkoh. Lsg. bei Ggw. von KCN entsteht zunächst durch Anlagerung von A. das Additionsprod. $C_6H_5 \cdot CH(OH)(OC_6H_5)$, hierauf durch Dissociation durch das alkal. reagierende KCN A. und Phenylloxymethylen. Letzteres polymerisiert sich zu dem Äthylenderivat $C_6H_5 \cdot C(OH)=C(OH) \cdot C_6H_5$, und dieses geht unter Aufnahme von A. u. Abspaltung desselben in Benzoin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, über. Möglicherweise findet auch eine Vereinigung des Cyankaliums mit dem Phenylloxymethylen zu einem Doppelsalz, $KN:C:C(OH)C_6H_5$, statt, welches aber schon bei 15° in seine Komponenten zerfällt. — Die B. des Hydrobenzamids (I.) aus Ammoniak u. Benzaldehyd erfolgt durch Anlagerung dieser zu dem Prod. $C_6H_5 \cdot HC(OH)NH_2$, Dissociation des letzteren in W. und Phenylamidomethylen, Polymerisation dieses zu Diamidostilben und Anlagerung von Benzaldehyd an letzteres. Die Umwandlung des Hydrobenzamids in das isomere Amin (II.) beim Erhitzen, oder mittels alkoh. Kali, beruht auf einer Anlagerung von W., resp. A. u. darauffolgender Abspaltung desselben in anderer Weise.



Die Spaltung von Hydrobenzamid durch SS. in Benzaldehyd und Ammoniak erscheint hingegen als eine Umkehrung der Hydrobenzamidrk.

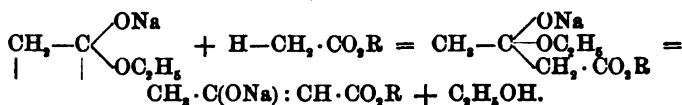
f. Über die Aldolkondensation; Vinylalkohol, $CH_2=CH \cdot OH$, ist ein Zwischenprod. bei der Kondensation. Die von WÜRTZ zuerst bemerkte Kondensation des Acetaldehyds mittels Salzs. in der Kälte zu Aldol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \cdot CHO$, ist nach Vf. eine Äthylenkondensation:



Nach LIEBEN, v. MICHAEL und KOPP findet diese Aldolbildung aus Acetaldehyd mittels Ätznatron, Soda und anderer alkal. reagierenden Salze statt; führt man nun den Vers. bei Ggw. von frisch gefälltem HgO aus, so resultiert kein Aldol, sondern ein beständiges *basisches Quecksilbersalz des Vinylalkohols*, $(CH_2 : CH \cdot O) \cdot Hg \cdot HgO$ (weißes Pulver; zers. sich an feuchter Luft unter B. von Acetaldehyd, welches mit Br ein bromsubstituiertes Prod. des Acetaldehyds liefert).

g. Über die Acetessigätherbildung u. die Kondensationsprodd. des Acetons mit SS. und mit Ammoniak. Die Acetessigätherbildung, sowie auch die Entstehung von Kondensationsprodd. aus Aceton beruhen höchst wahrscheinlich auf einer Äthylenkondensation. Das aus neutralem Malonsäureäther mittels Natriumäthylat zunächst sich bildende Orthoprod., $ROCO \cdot CH_2 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)$, verliert spontan A. unter Übergang in das Äthylenderivat (Natriummalonsäureäther), $ROCO \cdot CH : C(ONa)(OC_2H_5)$ (LIEBIG's Ann. 266. 68. 114). Analog zerfällt das aus Essigäther und Natriumäthylat gebildete Orthoprod., $CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)$, in A. u. das Äthylenderivat, $CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)$, welches sofort im nascenten Zustande unveränderten Essigäther, $H-CH_2 \cdot CO_2R$, oder vorzugsweise das zugesetzte Aceton, $H-$

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, oder Acetophenon, $\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, unter B. von Natracetessig-äther, resp. dem Natriumsalz des Acetylacetons oder Benzoylacetons aufnimmt:



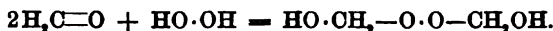
Analog erfolgt die Kondensation des Acetons zu Mesityloxyd, Phoron, Diacetonamin u. Triacetonamin, wobei als Zwischenprodd. β -Oxypropylen, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$, resp. β -Amidopropylen, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2$, auftreten, welche unverändertes Aceton anlagern.

h. Über die Rkk. des Chloralhydrats. Chloralhydrat, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$, dissociert sich in vier Wegen, nämlich 1. in W. und Chloral, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$, bei Behandlung mit konz. Schwefels.; 2. in W. und Oxytrichloräthyliden, $\text{CCl}_2 = \text{C}(\text{OH})_2$, bei der Oxydation mittels rauchender Salpeters., und wahrscheinlich auch bei den Kondensationen mit aromatischen KW-stoffen bei Ggw. von konz. Schwefels.; 3. in HCl und Dichloracetylidendi-hydroxyd, $\text{CCl}_2 : \text{C}(\text{OH})_2$, resp. -oxyd, $\text{CCl}_2 : \text{C} : \text{O}$, bei Behandlung mit alkoh. Cyankali (WALLACH, LIEBIG's Ann. 173. 288); 4. in Chlf., $\text{H} \cdot \text{CCl}_3$, und in Dioxymethylen, $\text{C}(\text{OH})_2$, bei Behandlung mit Ätzalkalien. — Die B. von Chloralid, $\text{Cl}_2\text{C} \cdot \text{CH} = \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$, und Chlf. bei der Kondensation von

Chloral durch konz. Schwefels. hat wahrscheinlich ihren Grund in der gleichzeitigen Dissociation des Prod. $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{OSO}_3\text{OH})$ nach 2. und 4.

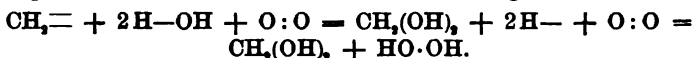
i. Über die B. von Äther und die Vorgänge, die bei der langsamen Verbrennung des Ä. stattfinden. Bei der B. des Ä. aus A. u. konz. Schwefels., resp. aus Äthyljodid und Natriumäthylat, dissociert die Äthylschwefels., resp. das Jodäthyl, zunächst in Schwefels., resp. Jodwasserstoff und in nascentes Äthylen, welch' letzteres dann den A. unter B. von Ä. anlagert. Die Dissociation der Äthylschwefels. findet schon bei 100° langsam statt, ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich in einem Gemisch von Äthyl-, resp. Methylalkohol und konz. Schwefels. fortwährend Äthylen, resp. Methylen. Stört man das hierbei eintretende Gleichgewicht, z. B. durch Zusatz von HCl, so findet Anlagerung des letzteren an die Alkylenmoleküle statt; so entsteht z. B. aus A., Schwefels. u. Kochsalz bekanntlich in großer Menge Chloräthyl. Entsprechend erklärt sich die B. von Methylnitrat aus Methylalkohol, konz. Salpeters. und konz. Schwefels., ferner die B. von Äthylsulfid, Äthylmerkaptan, Äthylisocyanid, Äthylcyanid durch trockene Dest. von äthylschwefels. Kalium mit K₂S, KSH, Kaliumcyanat, KCN. Bei der langsamen Verbrennung des Äthyläthers an der Luft bei Ggw. von Licht u. auch im Dunkeln von 260° an oder bei Ggw. eines erhitzten Gegenstandes (Platinspirale, Kupfer- oder Eisenkugel) findet Dissociation in W. und 2 Mol. Äthyliden, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} =$ statt, welches an der Luft zu H_2O , und Äthylidendi-hydroxyd verbrennt. Letzterem wird W. entzogen, wobei es in Vinylalkohol übergeht, der dann sofort unter Wasserabspaltung in Divinyläther, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$, übergeführt wird. Aus diesem kann durch Aufnahme von W. der α -Dioxyäther, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) - \text{O} - \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$, aus diesem durch Dissociation das Methylenderivat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$, entstehen. Letzteres verbrennt zu Essigsäureanhydrid, das dann mit H_2O , Diacetylhyperoxyd liefern wird. So erklärt sich die B. von Acetylhyperoxyd beim Stehen von Ä. mit Ozon oder H_2O_2 . BERTHELOT's Äthylhyperoxyd (Ann. Chim. Phys. [5] 27. 229) und BRÜHL's aus Ä. und H_2O_2 erhaltene Substanz (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2857; C. 96. I. 86) bestanden sehr wahrscheinlich größtenteils aus Acetylhyperoxyd. Der von POLLECK und THÜMMEL entdeckte Körper bestand wahrscheinlich aus Divinyläther und nicht aus Vinylalkohol. Es liefert das Hg-Salz aus Vinyläthyläther, sowie auch das aus

Äthylidenoxychlorid beim Digerieren mit konz. Ätzkali dasselbe von POLLECK und THÜMMEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 2867; C. 89. II. 1020) erhaltene grauschwarze, explosive Salz. Das Auftreten von Formaldehyd u. Ameisens. neben H_2O_2 , Aldehyd und Essigs. bei der Verbrennung des Ä. bei höherer Temperatur (260–500°), oder bei Ggw. einer erhitzten Platinspirale (LEGLE), erklärt sich durch Dissociation des durch Zers. des Ä. gebildeten Äthylens in 2 Mol. Methylen. Die von LEGLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 3343) erhaltene Substanz ($C_2H_2O_2$), ist als aus Formaldehyd und H_2O_2 entstandenem Diphenylformalhyperoxyhydrat zu betrachten:



Auch die Verbrennung des Äthylens mit Sauerstoff bei 400° (SCHÜTZENBERGER) ausschließlich zu Formaldehyd erklärt sich durch eine Dissociation desselben in 2 Mol. Methylen. Falls das primär gebildete Methylen sich nicht an der Luft oxydieren kann, so polymerisiert sich dasselbe einfach zu Äthylen.

k. Die Phosphoreszenzerscheinungen, die bei der langsamen Oxydation bei Tieren, Pflanzen, kohlenstoffhaltigen Körpern stattfinden, beruhen auf einer Dissociation in Methylenderivate, die dann ganz analog dem Phosphor und anderen spontan verbrennlichen Substanzen an feuchter Luft unter ähnlichen Erscheinungen verbrennen. Nach RADZISZEWSKI (LIEBIG's Ann. 203. 305) tritt bei allen organischen Substanzen, in welchen SCHÖNBEIN die B. von aktivem Sauerstoff und H_2O_2 nachweisen konnte, auch Phosphoreszenz auf, und zwar sehr oft bei gewöhnlicher Temperatur; es sind also Oxydationsvorgänge. Die von RADZISZEWSKI angeführten Körper, welche durch Ätznatron, durch Tetraalkylammoniumhydroxyd, durch Spuren von Neurin oder Cholin, durch Sonnenstrahlen dahin gebracht werden, daß sie im Dunkeln phosphoreszieren, sind nach Vf. zum größten Teil Verbb., von welchen sich bei ihrer Verbrennung zunächst eine Dissociation in Methylenderivate nachweisen läßt, worauf sie in analoger Weise an feuchter Luft nach der Gleichung verbrennen:



Unter der Annahme, daß die einzelnen Atome ihre eigentümlichen elektrischen (?) Kräfte beibehalten, folgt, daß bei ihrer Vereinigung mit anderen stille, elektrische Entladungen (scheinbar auch Abgabe von RÖNTGEN'schen u. Kathodenstrahlen) eintreten können, wodurch die Phosphoreszenzerscheinungen verständlich werden. (Fortsetzung folgt.) (LIEBIG's Ann. 298. 274–332. 16/9. 1896. [23/11.] 1897. Chicago. Kent chem. Univ.-Lab.)

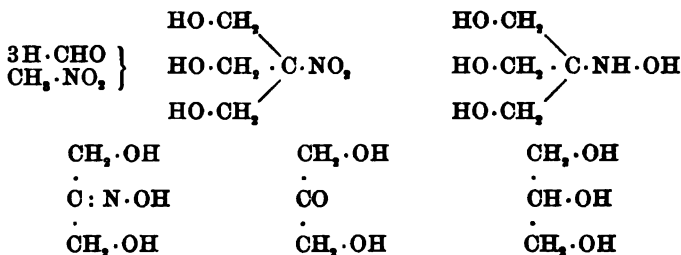
WACHTER.

P. Yvon, *Über die Anwendung des Calciumcarbid zur Darstellung von absolutem Alkohol.* Bringt man grob gepulvertes Calciumcarbid mit 90–95%igem A. zusammen, so entwickelt sich so lange Acetylen, bis der A. wasserfrei ist. Die Anwendung von Calciumcarbid gestattet also die Feststellung, ob ein A. wasserfrei ist, da bei Ggw. der geringsten Spuren von W. eine Entw. von Gasblasen und B. von Calciumhydrat stattfindet. Vf. empfiehlt daher die Dest. des A. über Calciumcarbid zur Gewinnung von wasserfreiem A. Die geringen Mengen Acetylen, welche im A. gel. bleiben, werden durch Schütteln mit getrocknetem Kupfersulfat u. nochmaliges Destillieren entfernt. Auf solche Weise dargestellter absol. A. giebt mit Bariumalkoholat keinen Nd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1181–82. [27/12.* 1897.])

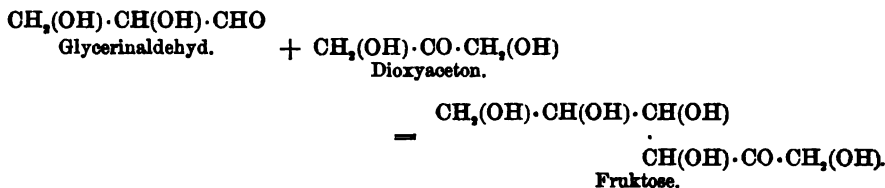
HESSE.

Oskar Piloty, *Über eine neue Totalsynthese des Glycerins und des Dioxycetons.* Das kürzlich vom Vf. und RUFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1656; C. 97. II. 335) beschriebene Dioxycetonoxim wird in wss. Lsg. von Br nach folgender Gleichung quantitativ in Dioxyceton übergeführt:

$2(\text{HO}\cdot\text{CH}_2)_2\cdot\text{C}:\text{N}\cdot\text{OH} + 2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2(\text{HO}\cdot\text{CH}_2)_2\cdot\text{CO} + \text{N}_2\text{O} + 4\text{HBr}$
 und das Dioxyceton kann durch Reduktion mit Na-Amalgam glatt in Glycerin, $(\text{HO}\cdot\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}(\text{OH})$, umgewandelt werden. Auf diesem Wege ist eine zweite Total-synthese des Glycerins bewirkt — die erste, vom Aceton über den Isopropylalkohol, das Propylen und Trichlorpropan führende rührt von FRIEDEL und SYLVA (C. r. d. l'Acad. des sciences 74. 805; 76. 1594) her —; sie durchläuft folgende Phasen:



und ist deshalb von hervorragendem Interesse, auch in physiologischer Hinsicht, weil sie einerseits die Kondensation des Formaldehyds zu einem Zucker mit nur 3 Atomen C in sich schließt und andererseits das gleichzeitige Auftreten von Fruktose und Glucose in den Pflanzen in einfacher Weise zu erklären vermag, wenn man annehmen will, daß die Kondensation des Formaldehyds zunächst bei den beiden Triosen Glycerinaldehyd und Dioxyceton Halt macht, die sich dann zur Fruktose zusammenschließen:



Darstellung des Dioxycetons aus Dioxycetonoxim. In die Lsg. von 10 g Oxim in 100 ccm W. trägt man 15 g Br so schnell ein, daß die Temperatur auf höchstens 40° steigt; die Fl., aus der viel N₂O entwichen ist, wird alsdann auf dem Wasserbad noch 4 Min. auf 40° erwärmt, wobei sie den ihr anhaftenden scharfen Geruch fast völlig verliert, dann schnell mit PbCO₃ und darauf mit Ag₂O von HBr befreit, gelöstes Ag durch H₂S gefällt und das Filtrat bei 30° Badtemperatur im Vakuum eingedampft. Der hinterbleibende Sirup wird in 30 ccm absol. A. aufgenommen u. mit 90 ccm Ä. nach und nach versetzt, wobei Flocken ausfallen, die sich zu einem Sirup verdichten. Der letztere wird nochmals in wenig A. gel. und wiederum mit der dreifachen Menge Ä. gefällt, wobei nur noch wenige Tropfen ausfallen. Die vereinigten alkoh.-äther. Lsgg. werden bei Zimmertemperatur im Vakuum eingedampft; der hinterbleibende Sirup erstarrt im Vakuum über Schwefels. innerhalb 12 Stdn. zu einer harten Krystallmasse von reinem *Dioxyceton*, $(\text{HO}\cdot\text{CH}_2)_2\text{CO}$, die man aus sd. Aceton umkrystallisieren kann. — Prismatische, flache Tafeln mit häufig sehr steilen Pyramidenflächen, die sich oft zu kompakten Aggregaten oder Spiefen von beträchtlicher Länge zusammenlegen und anscheinend monoklin sind; F. 68—75°, unscharf infolge von Polymerisation; sil. in k. W.; ll. in w. A.; zwl. in h. Aceton; swl. in w. Ä.; unl. in Lg.; schmeckt süß u. stark kühlend; reduziert FEHLING'sche Lsg. schon in der Kälte, beim Erhitzen fast genau ebenso stark wie Traubenzucker; liefert mit Phenylhydrazin *Glycerosazon* (E. FISCHER, J. TAFEL, Ber. Dtsch. chem.

Gen. 20. 3386; C. 88. 277); vereinigt sich mit NaHSO_4 zu dem Salz $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$, das aus 1 Tl. W. + 3 Tln. absol. A. in sternförmig gruppierten Nadelchen krystallisiert. Dioxyaceton, von Bierhefe nicht vergoren, *polymerisiert* (oder anhydriert) sich zu zwei verschiedenen Prodd. Beim längeren Stehen oder beim Umkrystallisieren aus A. geht es in kleine Stäbchen über, die sich zu unregelmäßigen Aggregaten zusammenlegen, gegen 155° schm., süß schmecken und FEHLING'sche Leg. in der Hitze reduzieren; beim Eindampfen seiner Leg. bei $65\text{--}70^\circ$ im Vakuum wandelt es sich dagegen in eine weiße, feste M. um, die roher Stärke ähnlich sieht, swl. in sd. W. und unl. in absol. A. ist und von w. verd. SS. zu einer trüben Fl. gelöst wird, die, alkal. gemacht, FEHLING'sche Leg. dann schon in der Kälte reduziert. — Die *Reduktion des Dioxyacetons zu Glycerin*, die, wie erwähnt, recht glatt verläuft, wurde ausgeführt, indem 5 g Dioxyaceton mit 21 g krystallisiertem Al-Sulfat in 150 ccm W. gel. u. allmählich bei 0° mit 170 g $2\frac{1}{2}\%$ ig. Na-Amalgam behandelt wurden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3161—69. 10/1. [13/12.* 1897.] I. Chem. Inst. Berlin.) STELZNER.

John J. Sudborough und Martin E. Feilmann, Bildung und Verseifung von Estern. Es hat sich bei den Untersuchungen von V. MEYER u. SUDBOROUGH u. von anderen Autoren herausgestellt, daß die Stellung der Substituenten einen wesentlichen Einfluß auf die Esterifikation ausübt, daß die Natur der Substituenten aber bei den aromatischen SS. ohne erheblichen Einfluß ist. Bei den Fetts. ergibt sich aber, daß Trimethylsessigs. nur wenig durch A. und HCl esterifiziert wird, die ganz analog konstituierte Trichloressigs. sehr stark. Hier tritt ein Einfluß der Affinität der SS. hervor, der sich auch darin zeigt, daß beim Übergang von der Essigs. zur Mono-, Di- und Trichloressigs. die Esterifizierung und die Affinität zunehmen. Die Esterifikationsgeschwindigkeit nimmt aber, wenn man sie nach den in gleichen Zeiträumen (1 Minute, 1 Stunde, 2 Stunden) gebildeten Estermengen vergleicht, weit weniger zu als die Affinität der drei SS. Neben der Affinität der SS. kommt in diesem wie in anderen Fällen auch der Stellung der substituierenden Gruppen zur Carboxylgruppe ein wesentlicher Einfluß zu, und dieser überwiegt in den meisten Fällen den der Affinität. Man kann den wahren Einfluß der räumlichen Lagerung nur an SS. von gleicher Stärke bestimmen.

Auch die Verseifung der Ester durch Alkalien ist meist ausschließlich von der räumlichen Lagerung abhängig; auch hier ist die Stärke der aus den Estern entstehenden SS. in manchen Fällen von ausschlaggebender Bedeutung. Dies geht aus den Unters. von KELLAS, HJELT u. a. hervor. Die Vff. haben die Verseifung der Ester der Fetts. durch Natronlauge studiert. Hier ist die Stärke der entstehenden SS. wenig verschieden, und die Unterschiede der Verseifungsgeschwindigkeit sind daher solche, wie sie sich nach der Struktur der Ester voraussehen ließen. Am schnellsten wird Essigester verseift, langsamer der Reihe nach Propionsäure-, Isobuttersäure- und Trimethylsessigsäureester. Dagegen werden die chlorierten und bromierten Essigsäureester schneller verseift als der Essigsäureester. Bei der Verseifung durch Alkalien scheint die Stärke der entstandenen SS. einen größeren Einfluß zu besitzen als bei der Esterbildung. Bei der Verseifung durch SS. ist die Reihenfolge der Ester nach der Verseifungsgeschwindigkeit eine andere als bei der Verseifung durch Alkalien. — In der Diskussion wird von SHIELDS hervorgehoben, daß für eine genaue Unters. des Einflusses der Stärke der SS. auf die Esterbildung und Verseifung die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden müssen, während die Vff. nur die in bestimmten Zeiten gebildeten oder zerstörten Estermengen verglichen haben. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 186. 241—45. [15/12.* 1897.])

BODLÄNDER.

Emil Erlenmeyer sen., Bemerkungen zu der Abhandlung von Rudolf Hutzler und Victor Meyer: Untersuchungen über die Frage der Umwandlung der Buttersäure

in Isobuttersäure. Vf. giebt zunächst zu, daß er nicht sicher weiß, ob das seinerzeit von ihm in die Bombe eingeschlossene buttersaure Ca frei von Isobutytrat war, doch kommt er zu dem Schlufs, daß die experimentelle Beweisführung von HUTZLER und V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2519; C. 97. II. 1100) nicht hinreicht, die Unmöglichkeit der Umwandlung von $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ in $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$ zu begründen; ferner erinnert er an verschiedene Rkk., in deren Verlauf — z. B. bei der Umwandlung von Benzil, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in Benzilsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, von Pinakon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{HO})\text{C}(\text{CH}_3)_2$, in Pinakolin, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, — ein Platzwechsel zwischen CH_3 und OH eintritt. Vf. glaubt deshalb, daß auch die Möglichkeit eines Austausches von H gegen CH_3 , um welche es sich in obigem Fall handelt, nicht von der Hand zu weisen sei; als Beispiele führt er die Entstehung von i-Propylalkohol aus n-Propylamin (SIERSCH, LINNEMANN, LIEBIG's Ann. 181. 128; V. MEYER, FORSTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 535) oder aus Glykoldjodhydrin und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (BUTLEROW, OSSOKIN, LIEBIG's Ann. 145. 259) und schließlic die Überführung von n-Propylbromid in i-Propylbromid durch AlBr_3 (KEKULÉ, SCHÖTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 2279) an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2956—63. 10/1. [27/11. 1897.] Aschaffenburg.)

STELZNER.

John J. Sudborough und Lorenzo L. Lloyd, *Stereochemie gesättigter Verbindungen. Teil I. Esterifizierung substituierter Akrylsäuren*. Um zu prüfen, ob sich für die Esterifizierung ungesättigter SS. ebenso eine Regel aufstellen läßt, wie von MENSCHUTKIN für Fettss. und von V. MEYER u. SUDBOROUGH für aromatische SS., haben die Vff. das Verhalten folgender SS. untersucht: Zimmts., Allozimmts., Atropas., o-, m- u. p-Nitrozimmts., α -Bromzimmts., α -Bromallozimmts., zwei β -Bromzimmts., zwei α - β -Dibromzimmts., α - β -Dichlorzimmts., α - β -Dijodzimmts., α -Cyanzimmts., α -Cyan-m- und α -Cyan-o-nitrozimmts., α -Phenylzimmts., α -Phenylallozimmts., sechs α -Phenylnitrozimmts., Triphenylakryls. und α - β -Dijodakryls. Es wurde $\frac{1}{2}$ g jeder S. eine Stunde lang mit 10 ccm einer 3%igen Lsg. von Chlorwasserstoff in Methylalkohol gekocht und die Menge des entstandenen Esters in der üblichen Weise bestimmt.

Die Vff. ziehen folgende Schlüsse aus ihren Resultaten. I. Ungesättigte SS. der Typen:



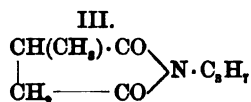
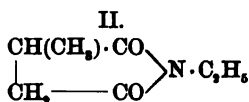
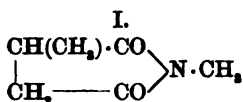
geben auf dem angegebenen Wege nur geringe Mengen Ester. Hierdurch lassen sich leicht stereoisomere SS.:



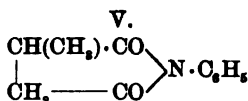
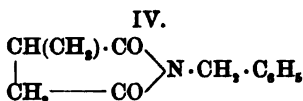
unterscheiden, da SS. des Transtypus (1) nach der beschriebenen Methode schwer, solche des Cistypus (2) leicht esterifiziert werden. Wahrscheinlich kann die Methode auch zur Trennung von Gemischen solcher SS. angewendet werden, wie man ja auch di-o-substituierte Benzoëss. auf diesem Wege von ihren Isomeren trennt. — 2. Eine α -substituierte Akryls., $\text{CO}_2\text{HC(X)} : \text{CH}_3$, wird schwieriger esterifiziert, als eine β -substituierte S., $\text{CO}_2\text{HC(H)} : \text{CHX}$. — 3. In gewissen substituierten Zimmts. scheint eine Nitrogruppe in der o-Stellung einen verzögernden Einfluß auszuüben. Zu dem gleichen Ergebnis ist inzwischen auch ANSCHÜTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2652; C. 98. I. 28) gelangt. Es wird auf Grund der erhaltenen Resultate die Konstitution der Camphers. diskutiert. Ähnliche Unterss. sollen auch an substituierten SS. angestellt werden. Es wurde bisher gefunden, daß Dibrombernsteins., Phenyldibrompropions. und ihre Nitroderivate beim Kochen mit 3%iger methylalkoh. Salzs. nur wenig Ester liefern. Es werden mehrere neue Methylester der untersuchten SS. beschrieben. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 186. 240—41. [15/12.* 1897.])

BODLÄNDER.

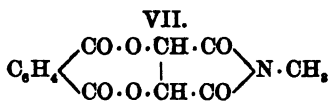
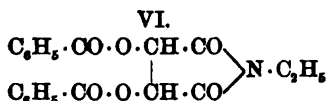
M. Kling, *Über einige alkylierte Imide der Pyroweinsäure, sowie über einige Kondensationen von Alkyltartrimidien mit Säurechloriden*. Durch Dest. der betreffenden sauren Alkylaminsalze wurden dargestellt: *Methylpyrotartrimid* (I.). Farblose Fl.; Kp. 223°; ll. in A., weniger in W. — *Äthylpyrotartrimid* (II.). Flüssig; Kp. 222 bis 223°; ll. in A., schwerer in W. — *Propylpyrotartrimid* (III.), Öl; Kp. 233—234°.



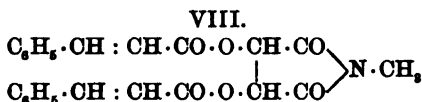
— *Benzylpyrotartrimid* (IV.), Gelbliche Fl.; Kp. 315°. — *Phenylpyrotartrimid* (V.). Körnige Kryställchen aus Alkohol; F. 107°. — Durch Einw. von Säurechloriden auf Alkyltartrimide bei 100° wurden gewonnen: *Dibenzoylthyltartrimid* (VI.). Liefs sich, im Gegensatz zu der nach LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2715; C. 97. I. 51) wahrscheinlich in zwei Stereoisomeren existierenden, analogen Methylverb. nur



in einer Form erhalten: Nadeln aus A. vom F. 159—160°. — *Phtalylmethiltartrimid* (VII.). Flockiger Nd. aus Aceton + Ä.; beginnt bei 180° unter Schaumbildung zu schm.; lösl. in Aceton, Essigester, sonst unl. — *Dicinnamylmethiltartrimid* (VIII.). Krystallisiert aus Bzl. in Nadeln, die 1 Mol. C₆H₅ enthalten und bei 80—81° schm.;



erhitzt man dieselben auf 90—100°, so verflüchtigt sich das Bzl., und das hinterbleibende, leicht pulverisierbare Glas zeigt einen F. von 70—72° und ein Drehungsvermögen von —307,8°. Dieses α -Imid verwandelt sich beim Umlösen aus A. in glänzende Tafeln vom F. 95°, die das zugehörige β -Imid darstellen, ein Drehungs-



vermögen von —311,6° zeigen u. beim Erhitzen über den F. die niedrigschm. Verb. regenerieren, die ihrerseits (im Laufe mehrerer Monate) spontan wieder in das hochschm. Isomere überzugehen scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3039—43. 10/1. [13/12. 1897.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

STELZNER.

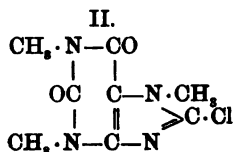
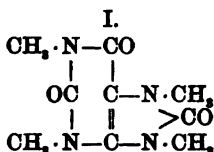
Emil Fischer u. Georg Giebe, *Darstellung der Acetale*. Von der Beobachtung E. FISCHER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1145; C. 95. II. 39) ausgehend, daß die Aldosen schon beim Schütteln mit verd. alkoh. Salzs. in Acetale übergehen, zeigen die Vff., daß man allgemein, und besonders in der aliphatischen Reihe mit sehr guter Ausbeute, Acetale durch Auflösen des Aldehyds in dem betreffenden, 1% HCl-haltenden Alkohol und, falls nötig, darauf folgendes mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade darstellen kann. Ist der Aldehyd wasserhaltig, so muß CaCl₂ zugefügt werden. Nach beendeter Rk. wird die Salzs. mit K₂CO₃ oder PbCO₃ neutralisiert,

mit W. das Acetal abgeschieden und fraktioniert; in geeigneten Fällen kann auch der Zusatz von W. unterbleiben und das neutralisierte Reaktionsprod. direkt fraktioniert werden. — So wurden dargestellt: *Diäthylacetal*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, mit 50%, *Propiondiäthylacetal*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, mit 60% Ausbeute der Theorie. — *Önanthodiäthylacetal*, $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, D^{17}_D 0,836; Kp_{774} 204—205° (F. i. D.). — *Dimethylmethylal*, $\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2$, kann durch 12—15ständiges Erhitzen von feingepulvertem Paraformaldehyd mit der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge 1%iger methylalkoh. HCl auf 100° oder mit ca. 75—80° Ausbeute aus käuflicher Formaldehydsg. gewonnen werden. In letzterem Falle beginnt die Abscheidung des Acetals schon innerhalb 15 Minuten, wenn man die Aldehydsg. mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge 2%iger methylalkoh. HCl vermischt und ihr gleiches Gewicht gekörntes CaCl_2 zufügt. — *Glykoldimethylacetal*, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, aus nach dem Vf. von FENTON (J. Chem. Soc. London 67. 774; Chem. News 72. 47; C. 95. II. 479) dargestelltem Glykolaldehyd mit ca. 40% Ausbeute gewonnen; ein glucosidartiges Derivat entstand nicht. Kp_{40} (korr.) 158—159°. — *Akrolein*, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHO}$, lieferte, neben einer chlorhaltigen Substanz, mit $\frac{1}{2}$ %iger alkoh. HCl *Triäthoxypropan*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, welches man jedoch besser durch Erwärmen von Akrolein mit A. auf 50° darstellt (NEWBURY, CHAMOT, Amer. Chem. J. 12. 522; C. 91. I. 53). — *Akroleindibromid*, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHO}$, ergab, unter Ersatz von einem Br durch OC_2H_5 , *Äthoxybrompropanaldiäthylacetal*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. D^{16}_D 1,185; Kp_{14} (korr.) 103—104°; swl. in W.; riecht, im Unterschied zum Dibrompropanal, nicht stechend. — Benzaldehyd reagiert mit 1%iger alkoh. Salzs. nur schwer; auch nach 6ständigem Erhitzen des Gemisches auf 100° betrug die Ausbeute an *Benzäthylacetal*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, (WICKE, LIEBIG's Ann. 102. 364), nur 50%; dagegen reagieren die Nitrobenzaldehyde leichter und mit erheblich besserer Ausbeute: *p-Nitrobenzäthylacetal*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$. F. 23—25°; Kp_{774} (korr.) 294—296°; riecht blumenartig. — *o-Nitrobenzäthylacetal*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$. Schwach grünlichgelbes Öl, das im Gemisch von fester CO_2 und Ä. zu einer weißen, krystallinischen M. erstarrt; Kp_{11} (korr.) 138—139°; Kp_{774} (korr.) 274—276° unter partieller Zers. — Anisaldehyd, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$, ergibt selbst beim 60ständigen Erhitzen mit der 4fachen Menge 1%iger methylalkoh. Salzs. nur 40% an *Anisäthylacetal*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$. Farbloses Öl von angenehmem Geruch; D^{14}_D 1,078; Kp_{774} (korr.) 253° erstarrt ebenfalls in festem CO_2 + Ä. — Piperonal, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$, lieferte unter denselben Bedingungen noch etwas geringere Mengen von *Piperonaldiäthylacetal*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, einem angenehm, jedoch nicht piperonalartig riechenden Öl vom Kp_{774} (korr.) 271—272°. — Aromatische Oxyaldehyde versagen, im Gegensatz zu den so willig reagierenden Nitroaldehyden, bei diesem Vf. fast völlig. Auch der Gegensatz zwischen aliphatischen und aromatischen Aldehyden ist bemerkenswert, ferner daß aromatische Aldehyde mit gesättigter aliphatischer Seitenkette, wie Phenylacetaldehyd leicht, solche mit ungesättigter Kette, wie der Zimmtaldehyd, gar nicht reagieren. (Ber. Dtsch. chem. Ber. 30. 3053—59. 10/1. [14/12. 1897.] I. Chem. Inst. Berlin.)

STELZNER.

Emil Fischer, Über die Tetramethylharnsäure. Durch Methylierung der Harnsäure auf nassem Wege ist die früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1784) schon kurz beschriebene *Tetramethylharnsäure* (I) leicht erhältlich. Grobe, derbe, nach A. REUTER monokline Krystalle aus W., bez. lange, feine Nadeln, die allmählich in erstere Form übergehen; F. (korr.) 228°; l. in weniger als 3 Tln. sd. W., in ca. 27 Tln. sd. A. oder in 39 Tln. W. von 20°. — Durch vieltständiges Erhitzen mit POCl_3 auf 160° geht die S. in *Chlorcafein* (II) vom F. 186—188° über. — Bei der Einw. von starker Salpeters. oder von Chlorwasser ergibt die Tetramethylharnsäure nur wenig an Alloxanderivaten, weshalb die S. die Murexidrk. auch nur sehr schwach zeigt. Hauptprod. beim Einleiten von Cl in die wss. Lsg. ist das *Allocafein*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$ (LIEBIG's Ann.

215. 275; C. 83. 66), von welchem noch Folgendes angegeben wird: F. (korr.) 206°; l. in 60 Tln. ad. A., viel schwerer in h. W.; ll. in konz. Schwefels.; k. Alkalien oder w. NH₃ lösen unter Zers.; bei der Einw. von verd. Barytwasser auf die h. alkoh. Leg. scheint *mesoxalsäures Ba* zu entstehen; beim Eindampfen mit konz. Salpeters. bleibt das Allocaffein, dessen Konstitution noch aufzuklären ist, unverändert. — Läßt man trockenes Cl auf in CHCl₃ gel. Tetramethylharns. reagieren, so entsteht in geringer Menge eine als *Oxytetramethylharnsäure* bezeichnete Verb. C₈H₁₂N₄O₄ noch unbekannter Konstitution. Lange Nadeln aus A.; F. (korr.) 229°; leicht sublimierbar; beim Erwärmen mit verd. Barytwasser scheint sich gleichfalls mesoxals. Ba zu bilden.

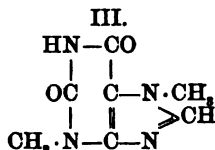
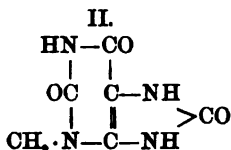
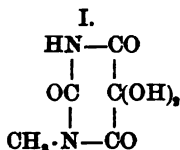


— Von verd. Alkalien wird die Tetramethylharns. mit größter Leichtigkeit unter Entw. von etwas Methylamin und B. einer *Tetramethylureidin* genannten Substanz C₈H₁₂N₄O₂ angegriffen, die ein Analogon des Caffeidins C₈H₁₀N₄O sein dürfte. Farblose kleine Prismen aus Aceton; F. (korr.) 166—168°; verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unter B. einer farblosen, in W. ll., dicken Fl. und Verbreitung eines stechenden Geruches nach Cyans. und Isocyanaten, ohne Hinterlassung von Kohle; sl. in W., A.; sl. in h. Aceton, weniger in Essigester und noch schwerer in Ä.; reduziert ammoniakal. Ag-Leg. bei längerem Kochen; die Salze sind in W. und A. ll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3009—14. 10/1. [13/12. 1897.] I. Chem. Inst. Berlin.)

STELZNER.

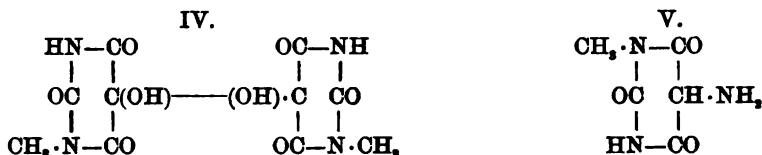
Emil Fischer und Hans Clemm, Über 1-Methyl und 1,7-Dimethylharnsäure.

Die in der Überschrift genannten methylierten SS. wurden bei der direkten Methylierung der Harns. nicht aufgefunden, sie lassen sich aber leicht auf folgendem Wege erhalten: *Monomethylalloxan* (I.) ist bereits bei der Oxydation von 3(α)-Methylharns. (II.) (HILL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 1092) oder Theobromin (III.) (E. FISCHER,

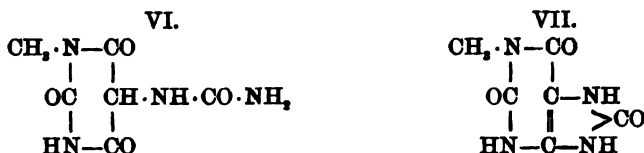


LEUBIG's Ann. 215. 304; C. 83. 66) beobachtet, jedoch noch nicht krystallisiert erhalten worden. In reiner Form gewinnt man es wie folgt. Theobromin wird durch KClO₃ + HCl in Methylalloxan, letzteres durch H₂S in das durch Umkrystallisieren aus W. bequem zu reinigende *Dimethylalloxantin* (IV.) übergeführt, welches sich bei vorsichtiger Behandlung mit Salpeters. in Methylalloxan (I.) zurückverwandelt. Farblose derbe Krystalle aus wenig k. W., die sich nahe bei 100° schwach röt. u. gegen 156° unter Zers. schm.; durch 6-stündige Einw. einer konz. Ammoniumsulfatlsg. bei 80° wird es in ein methylthionursaures Salz umgewandelt, aus welchem konz. Salzs. das *Methyluramid* (V.) erzeugt, das dem Dimethyluranil von TETCHOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 3087; C. 95. I. 30) sehr ähnlich ist. Schiefe Blättchen aus W., die sich im feuchten Zustande leicht rötlich färben; beim Erwärmen mit wss. KCNO-Leg. gehen sie in kurzer Zeit in *Methylpseudoharnsäure* (VI.) über. Äußerst feine, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadelchen aus W., die sich bei 200° rot

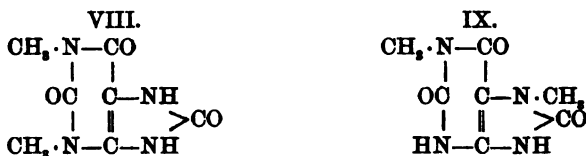
färben und gegen 220° unter Zers. schm.; l. in ca. 35 Tln. sd. W.; erhitzt man mit der 9-fachen Menge 20%iger Salzs. zum Sieden, so entsteht in kurzer Zeit ein Gemisch von (viel) 1- und (wenig) 3-Methylharnsäure, aus welchem man die erstere (VII.) in Form ihres Mg-Salzes isoliert. Die ganz reine 1-Methylharns. krystallisiert aus W. in mkr., zu garbenförmigen Aggregaten vereinigten Nadelchen, die sich gegen 400° schwach bräunen und bei noch höherer Temperatur verkohlen, ohne zu schm.;



l. in 2050 Tln. sd. W.; aus der Lsg. in fixen Alkalien fällt CO₂, die sauren Alkalisalze als sehr feine, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadelchen; beim Kochen ihrer Lsg. in NH₃ fällt die freie S. wieder aus. — Ba-Salz. Krystallinische, in W. unl. M. — Ca-Salz. Aus kugeligen Aggregaten bestehender, krystallinischer Nd. — Ag-Salz. Amorphe, sich bald schwärzende Fällung. — Mg-Salz. C₁₁H₁₀N₅O₆Mg + 7H₂O. Kugelige Aggregate feiner Nadelchen; l. in 90 Tln. sd. W.; wird bei 200° wasserfrei. — Die S. zeigt die Murexidrk. sehr stark; die kürzlich von v. LOEBEN



(LIEBIG's Ann. 298. 181; C. 98. I. 205) als 3-Methylharnsäure beschriebene Verb., die nach dem Verf. von BEHREND aus Methylisodiamidurs. gewonnen wurde, dürfte ein Gemisch von 3- und 1-Methylharns. sein. — Bei der Methylierung auf nassem Wege entsteht die schon von E. FISCHER und L. ACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2476; C. 95. II. 1046) beschriebene 1,3-(γ)-Dimethylharnsäure (VIII.), deren F. früher zu 370° angegeben wurde, deren eigentliche Schmelzung und totale Zers. bei raschem Erhitzen jedoch erst gegen 410° erfolgt. — Die isomere 1,7-Dimethylharnsäure wurde auf ganz analogem Wege erhalten; doch bot die Reindarst. der Zwischenprodd. sehr



große Schwierigkeiten, da bei der Kombination des Methylalloxans mit Methylamin und darauffolgende Spaltung des thionursäuren Salzes mit HCl ein Gemisch von Dimethyluramil mit Methyluramil entstand, dessen völlige Trennung nicht gelingen wollte. Demgemäß lieferte die Addition von KONO auch ein Gemenge von 1-Methyl- und 1,7-Dimethylpseudoharnsäure, auf dessen Scheidung gleichfalls verzichtet wurde, da es sich erwies, dass die in W. unl. Dimethylharnsäure von der swl. monomethylierten leicht zu befreien war. — 1,7-Dimethylharnsäure (IX.). Glänzende, flache, beiderseitig zugespitzte und häufig sternförmig verwachsene Krystalle, die zuweilen wie Tafeln aussehen; l. in 114 Tln. sd. W.; F. gegen 390° unter Zers. — K-

Salz, $C_8H_8N_4O_8K + H_2O$. Zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadelchen aus W.; wird bei 100° wasserfrei; färbt sich bei 400° gelblich, ohne zu schm. — NH_4 -Salz. Äußerst feine, biegsame Nadelchen; wird bei längerem Kochen seiner wss. Lsg. zerlegt. — Ba-Salz. Zweigartige Formen aus W. — Ag-Salz. Gallertartige Fällung, die sich beim Erhitzen in überschüssiges Ag-Salz enthaltender Fl. stark schwärzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3089—97. 10/1. [17/12. 1897.] I. Chem. Institut. Berlin.)

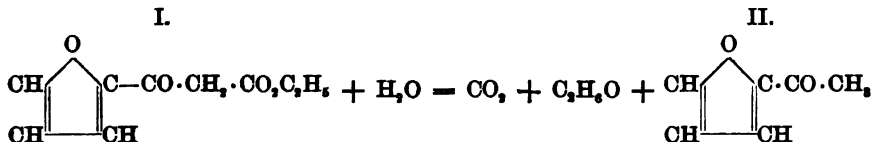
STELZNER.

Emil Fischer, *Über eine angebliche Synthese des Xanthins aus Cyanwasserstoff*. GAUTIER will (Bull. Soc. Chim. Paris 42. 142; C. 84. 631) unter nicht genau angegebenen Bedingungen beim Erhitzen von $HCN + \text{Essigs.} + W.$ Xanthin, $C_8H_8N_4O_8$, und Methylxanthin, $C_8H_8N_4O_8$, neben NH_3 erhalten haben. Die Wiederholung des Vers. durch Vf. ergab aus 40 ccm wasserfreier HCN nur 0,16 g eines nach dem Lösen in $NaOH$ und Füllen mit Essigs. schwach bräunlichen, in k. W. swl. Prod., das zwar in ammoniakal. Lsg. mit $AgNO_3$ einen dem Xanthinsilber ähnlichen Nd. gab, durch $HgCl_2$ amorph gefällt wurde und auch beim Verdampfen mit Salpeters. einen schwach gefärbten Rückstand lieferte, der sich in Alkali mit gelbroter, ins Violette spielender Farbe löste, der jedoch mit Chlorwasser oder $KClO_3 + HCl$ nicht die für Xanthin und dessen Methylderivate so charakteristische Rk. gab und mithin die Xanthinbasen in nennenswerter Menge nicht enthielt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3131—33. 10/1. [22/12. 1897.] I. Chem. Inst. Berlin.)

STELZNER.

L. Bouveault, *Über das α -Acetylfurfuran und dessen Gegenwart im Holzteer*. Das zur Unters. dienende Ausgangsmaterial stammt aus einer Fabrik im Elsaß, wo hauptsächlich Buche und wenig Eiche destilliert wird. Das Öl hatte $Kp. 150\text{--}200^\circ$, wurde durch Waschen mit 10%iger $NaOH$ von Phenolen (ca. $\frac{1}{2}$) befreit und im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktionen zeigten Kp_{10} . $50\text{--}60^\circ$ und Kp_{10} . $60\text{--}70^\circ$. Letztere wurde hauptsächlich untersucht. Beim Behandeln mit Hydroxylamin entstand aus dieser Fraktion ein Gemenge von Oximen, aus welchem das Methylcyklopentenonoxim, C_8H_8NOH , F. $127\text{--}128^\circ$, isoliert wurde. — Acetylmethylcyklopentenonoxim, $C_8H_8NO \cdot CO \cdot CH_3$, F. 73° , Kp_{10} . 123° . — Das Methylcyklopentenon ist von LOOF (LIEBIG'S Ann. 276. 336; C. 93. II. 423) im Holzteer nachgewiesen worden.

Aus dem flüssig gebliebenen Anteil der Oxime wurde durch Einw. von Essigsäureanhydrid u. Krystallisation des Acetats etc. ein Oxim von der Formel $C_8H_8NO_2$, rhomboedrische Prismen, F. 104° , Kp_{10} . $110\text{--}111^\circ$, isoliert, aus welchem ein Keton, $C_8H_8O_2$, Kp_{10} . 67° , welches im Geruch an Acetophenon erinnert, gewonnen wurde. Bei der eingehenden Unters. erwies sich dieses Keton als mit dem α -Acetylfurfuran (II.) identisch. Zur Identifizierung wurde das α -Acetylfurfuran synthetisch dargestellt. Pyromucinsäureäthylester wurde mit Äthylacetat in Ggw. von Na auf dem Wasserbad erhitzt. Der so entstehende Pyromucylessigsäureäthylester (I.), nach Acetessigester riechender Körper, Kp_{10} . $142\text{--}143^\circ$, giebt beim Kochen mit 25%ig. H_2SO_4 nach der Gleichung:



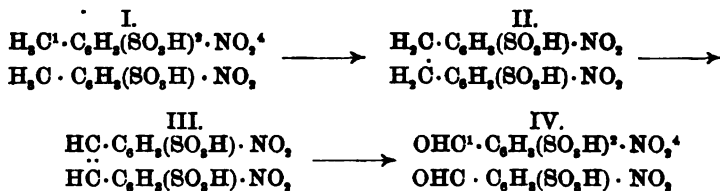
α -Acetylfurfuran, welches mit dem in obiger Weise aus dem Holzteer gewonnenen Keton identisch ist. — Acetat des α -Acetylfurfuranoxims, $C_8H_8NO_2$, Nadeln, F. 96° , Kp_{10} . 135° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1184—86. [27/12.* 1897.]) HESSE.

Frédéric Reverdin, *Über die Wanderung des Jodatomes bei der Nitrierung von*

aromatischen Jodderivaten. (III. Mitteilung.) Frühere Verss. des Vf's mit p-Jodanisol und -phenetol (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 997. 2595; C. 98. I. 1101; 97. I. 37) haben gezeigt, daß bei der Einw. von Salpeters. auf die genannten Phenoläther das J von der p-Stellung zur o-Stellung wandert; führt man jedoch die gleiche Rk. mit o- oder p-Jodtoluol, o- und p-Jodanilin, p-Jodacetanilid, p-Jodphenol, sowie o- und p-Jodbenzoesäuremethylester aus, so behauptet — nach Verss. von K. Kacer — das Halogen seinen Platz. — Die *Nitrierung des o-Jodtoluols*, ausgeführt durch langsames Eintropfenlassen von Salpeters. der D. 1,51 in das gleiche Gew. $C_6H_4J^o \cdot CH_3$ ¹ und Stehenlassen des Gemisches, bis ein Tropfen desselben in W. erstarrt, ergibt als Hauptprod. das *5-Nitro-2-jodtoluol*, $C_6H_4J^o \cdot (NO_2)^5 \cdot CH_3$ ¹, von BEILSTEIN und KULBERG (LILBIG's Ann. 158. 347; C. 71. 435). — Das isomere *4-Nitro-2-jodtoluol*, $C_6H_4J^o (NO_2)^4 \cdot CH_3$ ¹, liefs sich aus diazotiertem 4-Nitro-o-toluidin (NÖLTING, COLLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 265) und KJ gewinnen. Große gelbliche Tafeln aus A. und Lg.; F. 51°. — Trägt man fein gepulvertes *p-Jodtoluol* in das gleiche Gewicht Salpeters. der D. 1,51 ein und läßt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man nebeneinander: *p-Nitrotoluol*, $C_6H_4 \cdot (CH_3)^p \cdot NO_2$ ⁴, ein öliges Prod. unbekannter Zus., ein *Nitrodijodtoluol*, $C_6H_2J_2(NO_2) \cdot CH_3$, (kleine, citronengelbe Prismen aus Lg.; F. 112°) und als Hauptmenge *o-Nitro-p-jodtoluol*, $C_6H_4J^o (NO_2)^p \cdot CH_3$ ¹ (HEYNEMANN, LIEBIG's Ann. 158. 337; C. 71. 435). — Auf o- und p-Jodanilin, sowie p-Jodphenol wirkt Salpeters. heftig und unter Abspaltung von J ein; aus p-Jodacetanilid das von MICHAEL und NORTON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 109) beschriebene Nitroprod. zu erhalten, gelang nicht. Erhitzt man *o-Jodbenzoesäuremethylester*, $C_6H_4J^o \cdot COOCH_3$, kurze Zeit mit Salpeters. (D. 1,51) über freier Flamme und gießt dann auf Eis, so bildet sich, neben o-Jodbenzoes., ein *Mononitro-o-jodbenzoesäuremethylester*, $C_6H_4J^o (NO_2) \cdot COOCH_3$, der aus Methylalkohol in blaßgelben Nadeln, aus Bzl. + Lg. in blaßgelben Prismen vom F. 123° krystallisiert. — Ein analoger *Mononitro-p-jodbenzoesäuremethylester*, $C_6H_4J^p (NO_2) \cdot COOCH_3$, bildete sich, neben p-Jodbenzoes., bei gewöhnlicher Temperatur aus 1 Teil p-Jodbenzoesäuremethylester und 2 Tln. Salpeters. der D. 1,51; er kam aus Bzl. + Lg. oder Methylalkohol in gelben rhombischen Täfelchen vom F. 103,5° heraus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2999—3003. 10/1. [11/12. 1897.] Genf.)

STELZNER.

Arthur G. Green und André R. Wahl, *Über die Oxydation von p-Nitrotoluol-sulfosäure*. Bei der Einw. von Oxydationsmitteln in alkal. Lsg. geht die *p-Nitrotoluol-o-sulfosäure* (I.) in *p-Dinitrodibenzyl-o-disulfosäure* (II.) über; die kürzlich von RIS und SIMON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2618; C. 98. I. 48) auf diesem Wege erhaltene S. ist jedoch nicht ganz frei von dem weiteren Oxydationsprod., *p-Dinitrostilben-o-disulfosäure* (III.), gewesen, da sie mit Phenylhydrazin + NaOH Rotfärbung



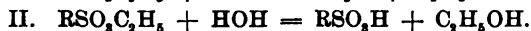
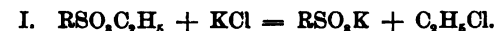
zeigte, eine Rk., die nur der letztgenannten S. zukommt. Vf. geben, in Anlehnung an ihre englischen Patente No. 5351 (27/2. 1897) und 21825 (23/9. 1897), eine genaue Beschreibung, wie man mittels unterchlorigsaurem Na die beiden SS. völlig rein darstellen kann, u. zeigen, daß man die Dinitrostilbendisulfos. in wss. Lsg. mit $KMnO_4$ zu *p-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure* (IV.) weiter oxydieren kann.

p-Dinitrodibenzyl-o-disulfosäure (II.). Glimmerähnliche Plättchen oder farblose

Tafeln aus W.; zll. in W. — Na-Salz. Lanzettförmige Krystalle; l. in 60 Tln. W. von 18°; wird in neutraler oder schwach alkal. Lsg. von KMnO_4 nicht angegriffen; auch die von BENDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 422; C. 95. I. 833) gewonnene gelbe S. liefert beim Kochen ihrer angesäuerten Lsg. mit Tierkohle völlig reine Dinitrodiäthylsulfos. — *p*-Dinitrostilben-*o*-disulfosäure (III.). Nadeln aus W.; ll. in k. W.; wird beim Erhitzen mit NaOH nur wenig verändert, in Gegenwart von Reduktionsmitteln werden jedoch sofort gelbe oder orange Farbstoffe erhalten; bei Anwendung von NaOH und Zn, bez. Phenylhydrazin in der Kälte geht der B. eines unbeständigen safraninroten Prod., welches auch bei vorsichtiger Einw. von NaOH auf *p*-Nitrotoluolsulfos. zu entstehen scheint und ein rein blaues Pb-Salz liefert, das Auftreten einer schön roten Färbung voraus. — Die „Dinitrostilbendisulfos.“ von O. FISCHER und HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2234; C. 93. II. 810), die ein gelber Farbstoff ist, dürfte wahrscheinlich eine andere, als die ihr zugeschriebene Konstitution haben. — Die Alkalisalze der S. III. sind in reinem W. ll., jedoch kaum l. in verd. NaOH oder Salzlsgg. — Na-Salz. Viereckige Blättchen; l. in 25 Tln. W. von 18°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-sulfosäure (IV.). Darst. Zu der Lsg. von 20 g dinitrostilbendisulfosäurem Na in 500 ccm k. W. läßt man bei 10° langsam 8,75 g KMnO_4 gel. in 175 ccm k. W. zutropfen. — Giebt mit Phenylhydrazin ein orangerotes Hydrazon, mit Anilin ein gelbes Anilid. — Die Alkalisalze bilden kleine, farblose, in W. ll. Krystalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3097—3101. 10/1. [20/12. 1897.] Laborat. d. Clayton Aniline Co. Manchester.)

STELZNER.

J. H. Kastle, Paul Murrill und Jos. C. Frazer, *Die Zersetzung der Sulfonester durch Wasser, Säuren und Salze*. Im Anschluß an die Unters. von KASTLE und MURRILL über die Verseifung der Sulfonester durch AA. (Amer. Chem. J. 17. 290; C. 95. I. 1020) haben Vff. das Verhalten dieser Ester gegen W., SS. u. Salze studiert. Sie benutzten zu ihren Vers. den Äthylester der *p*-Brombenzolsulfons., der, auch in größerer Menge, leicht rein zu erhalten ist. 0,265 g dieses Esters = $\frac{1}{1000}$ seines Molekulargewichtes in Gramm wurden in 50 g-Molekülen Aceton gel., zu dieser Lsg. wurde die fünfzigfache theoretische Menge W. oder A. hinzugefügt, die Lsgg. dann, in Glasröhren eingeschmolzen, eine Zeit lang in einem Thermostaten bei einer bestimmten Temperatur gehalten und dann mit $\frac{1}{10}$ N.-KOH titriert. Dabei ergab sich, daß W. etwa 3,5mal so schnell einwirkt, als A. — Einw. von SS. u. Salzen auf *p*-Brombenzolsulfonsäureäthylester. 0,265 g des Esters wurden mit 3 ccm Aceton u. 0,9 ccm W. u. verschiedene SS. (HCl, HBr, H_2SO_4 , Ameisens. u. a.) oder Salzen (KCl, NaCl, MgCl_2 u. a.) 30 Minuten in sd. W. erhitzt u. dann mit $\frac{1}{10}$ N.-KOH titriert. Vff. fanden aber, daß dieses Verf. allein zur Bestimmung der Zers. von Sulfonestern durch SS. und Salze nicht genüge — die so gefundenen Zahlen waren kleiner, als die bei der Einw. von W. allein ermittelten. Verss. jedoch mit Kaliumjodid zeigten, daß die Zers. der Sulfonester durch SS. oder Salze immer gleichzeitig in folgenden 2 Phasen verlaufe:

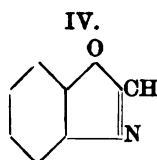
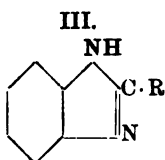
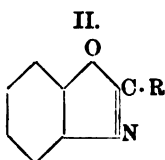
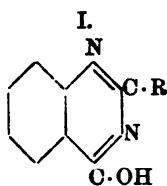


Daher muß man, um zu richtigen Ergebnissen zu gelangen, außer mit $\frac{1}{10}$ N.-KOH noch mit $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitrat titrieren. Die so bestimmten Werte ergaben, daß, in Übereinstimmung mit den heutigen Theorien der Lsgg., SS. und Salze, in W. gel., Sulfonester weit rascher zersetzen, als W. allein. Höhere Temperatur beschleunigt natürlich die Zers., während die Verteilung der Zers. zwischen S. und W. sich von der Temperatur unbeeinflusst zeigt. (Amer. Chem. J. 19. 894—901. Dezember 1897. [Juli 1896.] State College in Lexington. Kentucky.)

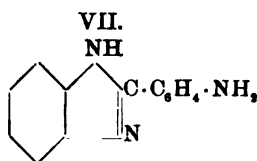
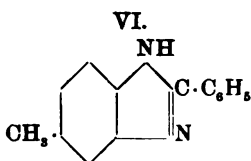
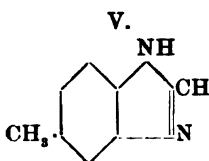
ROTH.

Aus ihren Unterss. ziehen Vff. die Schlüsse: 1. Das Phtalgrün von O. FISCHER ist mit dem durch Kondensation von Phtalyltetrachlorid mit Dimethylanilin entstehenden Farbstoff identisch. 2. Die Ggw. dieses Tetrachlorids im Dichlorid erklärt die B. des Phtalgrüns bei der Rk. von FISCHER. 3. Das Phtalgrün gehört zur Triphenylmethangruppe (vergl. oben). (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1153—56. [27/12.* 1897.]) HESSE.

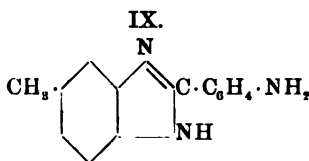
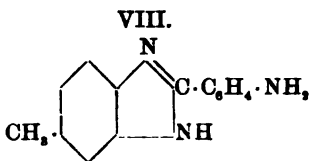
St. v. Niementowski, *Neue Methoden zur Darstellung von Anhydroverbindungen*. (IV. Mitteilung; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 715; 20. 1874; 25. 860; C. 87. 1032; 92. I. 746). Während bei der Einw. von Fettsäureamiden auf Anthranilsäure β -Oxychinazolinderivate (I.) entstehen, liefert die Rk. zwischen den Amiden und o-Amidophenol oder o-Diaminen Oxazole (II.), bezw. Imidazole (III.), indem eine



Amidogruppe als NH_2 abgespalten wird. So wurden in guter Ausbeute erhalten: Aus o-Amidophenol u. Formamid das *Benzoxazol* (IV.) von LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1124; C. 77. 516) durch trockene Dest. äquimolekularer Mengen der Komponenten. — Aus m-p-Toluyldiaminchlorhydrat u. Formamid das *m-Tolimidazol* (V.), dessen F. bei 114° beobachtet wurde (cf. O. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 644; C. 89. 589; BAMBERGER und BERLÉ, LIEBIG'S ANN. 273. 322; C. 93. I. 775), während LADENBURG l. c. 98— 101° angegeben hat. — Aus dem gleichen Diamin mit Acetamid entstand die homologe β -Methylverbindung von HOBRECKER

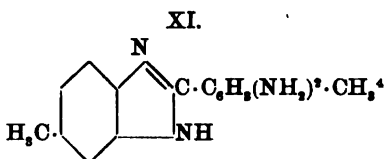
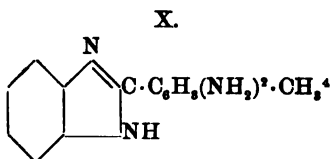


und mit Benzamid, beim 4-stündigen Erhitzen auf 180° , das β -Phenyl-m-tolimidazol (VI.) vom F. 240° . — o-Amidoimidazole ließen sich bereiten durch Kondensation von o-Diaminchlorhydraten mit o-Amidosäureamiden; als Nebenprodd. traten bei dieser Rk. meist rötlich violette, in konz. Schwefels. mit indigblauer Farbe l., noch nicht näher untersuchte Farbstoffe auf. Einige m- und p-Amidoimidazole haben LELLMANN und HATLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2759; C. 94. I. 27) bereits durch Reduktion gewisser Nitrobenzoylnitrilide dargestellt. — β -o-Amidophenyl-

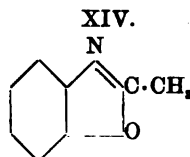
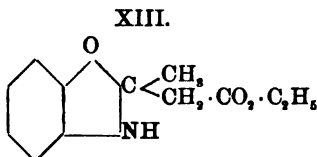
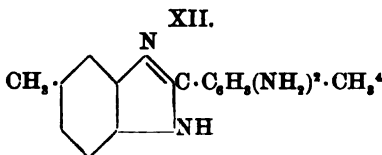


benzimidazol (VII.), bildet sich, wenn man 3 Tle. salzsaures o-Phenylendiamin mit 2 Tln. o-Amidobenzamid 3 Stunden auf 190° erhitzt. Monokline, flache Säulchen aus A.; F. 211° ; ll. in sd. A., CHCl_3 , k. Aceton; weniger l. in Bzl., Ä.; swl. in sd.

W.; unl. in Alkalien. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Prismen; F. 275° unter Aufschäumen; swl. in W., A. — Pt-Salz, $C_{11}H_{11}N_3 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe, nierenförmige Kristalle; schwärzt sich zwischen 250—280°; zers. sich beim Umkrystallisieren aus sd. W. unter Abscheidung von Metall. — β -o-Amidophenyl-p- (resp. m-)tolimidazol, aus m-p-Toluylendiaminchlorhydrat und o-Amidobenzamid. Perlmutterglänzende sechseckige Blätter aus A.; F. 189°. Eine Entscheidung zwischen den Formeln VIII. u. IX. war nicht möglich. — β -o-Amido-p-tolylbenzimidazol (X.) aus salzs. o-Phenyldiamin und o-Amido-p-toluyamid. Blättchen aus A.; Nadeln aus Toluol; F. 203°; ll. in Aceton, Eg., sd. A., Toluol; swl. in Ä.; unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Graues Krystallpulver; F. ca. 272°; wl. in W., leichter in A. — β -o-Amido-



p-tolyl-m- (resp. p-)tolimidazol (XI. oder XII.), aus salzs. m-p-Toluylendiamin und o-Amido-p-toluyamid. Stäbchen aus A.; F. 188°. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}N_3 \cdot HCl$. Braune Blättchen aus A. — Während HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1948) beim kurzen Erhitzen äquivalenter Mengen von o-Amidophenol und Acetessigester eine Anhydroverb., XIII., erhielt, beobachtete Vf. beim 18-stündigen Kochen von 2 Tln. o-Amidophenol und 3 Tln. Acetessigester unter Rückfluß die Bild. folgender



Prodd.: Essigester, W., o-Acetamidophenol, $C_6H_4(OH) \cdot (NH \cdot COCH_3)_2$, vom F. 202,5 bis 203,5°, und β -Methylbenzoxazol (XIV.). — Während mit Ameisensäureäthylester das salzs. m-p-Toluylendiamin fast quantitativ unter B. von m-Tolimidazol (V.) reagiert — wobei auffällig ist, daß das während des Prozesses frei werdende Chloräthyl nicht äthylierend wirkt —, giebt Essigsäureäthylester unter den gleichen Bedingungen fast gar kein β -Methyl-m-tolidazol, sondern hauptsächlich Äthylierungsprodd. des Diamins. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3062—71. 10/1. [20/12. 1897.] Technische Hochschule. Lemberg.)

STELZNER.

St. v. Niementowski, Über die Einwirkung der Ester auf aromatische Amine. Während bei der Einw. von Estern auf salzsaure o-Diamine und o-Amidophenole Imidazole, resp. Oxazole entstehen (vgl. das voranstehende Ref.), werden aromatische Monamine als freie Basen beim Erhitzen mit Estern unter Druck acyliert, als Salze jedoch alkylirt. So lieferte Anilin mit Essigsäureäthylester bei 200—220° Acetanilid und A., dagegen wurde salzsaures Anilin bei der gleichen Rk. von Äthylformiat oder -acetat in Monoäthylanilin, $C_6H_5NH \cdot C_2H_5$ [u. etwas Diäthylanilin, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$],

übergeführt, während Amylacetat *Amylanilin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$, lieferte (vergl. auch HJELT, J. 1887. 1535). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3071—73. 10/1. [20/12. 1897.] Techn. Hochsch. Lemberg.) STELZNER.

Roland Scholl und R. Escales, Über die salzsauren Salze des Mono- und Dimethylanilins. Von den Chlorhydraten des Mono- u. Dimethylanilins, die auf ältere Angaben von LAUTH hin vielfach für nicht krystallisierbar gehalten wurden, hat HENTSCHEL vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2643; C. 98. I. 13) erwähnt, daß sie sich beim Einleiten von HCl-Gas in die Bzl.-Lsgg. der Basen in Krystallen abscheiden. Vf. ergänzen diese Angaben wie folgt: *Salzsaures Monomethylanilin*, $C_6H_5 \cdot NH(CH_3) \cdot HCl$, Nadelchen aus $CHCl_3 + \ddot{A}$; zerfließt an feuchter Luft; unl. in $\ddot{A}$, Bzl.; ll. in $CHCl_3$, $\ddot{A}$. — *Chlorhydrat des Dimethylanilins*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$, weiße Krystallm., schm. bei 85—95° zu einem dickfl., zähen Liquidum; sehr hygroskopisch; unl. in absol. $\ddot{A}$; wl. in Bzl.; leichter in HCl-haltigem Bzl. oder $\ddot{A}$; ll. in $CHCl_3$; nimmt noch 1 Mol. HCl auf, wobei es in $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$ übergeht, einer farblosen, durchscheinenden Krystallm., die bei 60—70° zu einem leichtfl. Öl schm. und langsam bei gewöhnlicher Temperatur (über Ätzkali), rasch bei 65—70° wieder 1 Mol. HCl abgibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3134—37. 10/1. [29/12. 1897.] Techn. Hochsch. Karlsruhe.) STELZNER.

C. A. Bischoff, Studien über Verkettungen. XXIV. Das Benzylamin. Aus Benzylamin und Halogenfettsäureestern erhält Vf. folgende Verkettungsprodukte: *α -Benzylaminopropionsäureäthylester*, $C_6H_5CH_2NH \cdot CH(CH_3)COOC_2H_5$. Aus 42,8 g Benzylamin und 36,2 g Brompropionsäureester durch vierstündiges Erhitzen auf 120°. Farbloses Öl von schwach ammoniakalischem Geruch, Kp_{765} . 265—275°. — *α -Benzylaminobuttersäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3)COOC_2H_5$. Analog erhalten. Farbloses Öl, Kp_{765} . 275—285°. — *Benzylaminoisobuttersäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2COOC_2H_5$ und $C_6H_5CH_2NH \cdot CH_2CH(CH_3)COOC_2H_5$. Teilt sich beim Destillieren in zwei Fraktionen vom Kp_{765} . 270—280° u. 280—290°, scheint also ein Gemisch der α - und β -Verb. zu sein. — *Benzylaminoisovaleriansäureäthylester*, $C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3)COOC_2H_5$. Wird wie vorher erhalten. Farbl. Öl, Kp_{771} . 270 bis 275°, Kp_{765} . 170—175°. Aus dem Destillationsvorlauf krystallisiert *Benzylamin-carbonat*, $(C_6H_5CH_2NH_2)_2CO$. Weiße, sublimierende Blättchen, F. 102—103°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3169—73. 10/1. [28/12. 1897.] Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) POSNER.

C. A. Bischoff, Studien über Verkettungen. XXV. Das Monomethylanilin. Es werden folgende Verbindungen beschrieben: *Methylanilinophenyllessigsäureäthylester*, $C_6H_5N(CH_3)CH \cdot (C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$. Durch vierstündiges Erhitzen von 5,35 g Methylanilin und 6,08 g Phenylbromessigsäureester auf 100°. Derbe Stäbchen oder sternförmig zusammengelagerte Nadelchen aus Lg., F. 72°. Mit Bromisobuttersäureester und Bromisovaleriansäureester wurden die erwarteten Verkettungsprodukte nicht erhalten. — *α -Brompropionylmethylanilid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. Aus Methylanilin und Brompropionylbromid in äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Das Destillat vom Kp . 185—192° erstarrt. Große, trikline Krystalle aus Lg., F. 46°. — *α -Bromisobutyrylmethylanilid*, $C_6H_5N(CH_3)CO \cdot CBr \cdot (CH_3)_2$. Analog erhalten u. aus Lg. umkrystallisiert, F. 44°. Die entsprechende Butyrylverb. konnte nicht krystallinisch erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3174—78. 10/1. [28/12. 1897.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) POSNER.

C. A. Bischoff, Studien über Verkettungen. XXVI. Das Äthylanilin. Vf. beschreibt folgende Verb.: *Äthylanilino- α -propionsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Durch vierstündiges Erhitzen von 6,05 g Äthylanilin und 4,5 g

Brompropionsäureester auf 100°. Helles, gelbliches Öl, $K_{p,11}$. 268—270°. — *Äthyl-anilino- α -buttersäurediäthylester*, $C_6H_5N(C_2H_5)CH(C_2H_5)COOC_2H_5$, wird analog erhalten. Fast farbloses Öl, $K_{p,15}$. 273—276°. — *Äthylanilinophenyllessigäurediäthylester*, $C_6H_5N(C_2H_5)CH(C_2H_5)COOC_2H_5$, wird in gleicher Weise dargestellt. Viereckige Tafeln. Aus Lg. beim Verdunsten groÙe, farblose Krystalle, F. 38,9—39,5°. Schließlich werden aus den entsprechenden Säurebromiden und Äthylanilin noch dargestellt: *α -Brompropionyläthylanilin*, $C_6H_5N(C_2H_5)CO\cdot CHBrCH_3$, dickes Öl. — *α -Brombutyryläthylanilin*, $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)COCHBrC_2H_5$, dickes Öl. — *α -Bromisobutyryläthylanilin*, $C_6H_5N(C_2H_5)COC(CH_3)_2Br$. GroÙe, glänzende Krystalle aus Ä., F. 80—80,5°. — *α -Bromisovaleryläthylanilin*, $C_6H_5N(C_2H_5)COCHBr\cdot CH(CH_3)_2$, dickes Öl, K_p . 148 bis 165°. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen, die Vf. an die in den vorstehenden drei Arbeiten erhaltenen Ausbeuten knüpft, muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3178—80. 10/1. [23/12. 1897.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechnikums.)

POSNER.

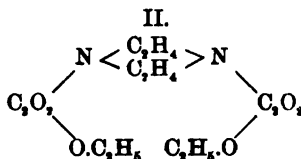
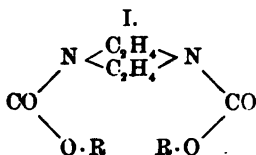
C. Liebermann, *Über eine Farbstoffgruppe aus Anhydrobisdiketohydrinden*. Die vom Vf. und J. FLATAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 234; C. 97. I. 466) durch Kondensation von Cörlignon mit aromatischen Aminen dargestellten, prächtig blauen Farbstoffe mußten für die Technik ohne Bedeutung bleiben, da sie zur Faser nur geringe Affinität zeigen u. durch SS. u. Reduktionsmittel leicht verändert werden. Da Vf. die Ursache dieses Verhaltens in dem Chinoncharakter der Farbstoffe sah, prüfte er zahlreiche Klassen von Chinonen und Ketonen auf ihre Fähigkeit hin, mit Aminen ähnliche blaue Farbstoffe zu bilden; jedoch nur das *Anhydrobisdiketohydrinden*, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle C : C \langle\begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CO$, lieferte nach der Gleichung:



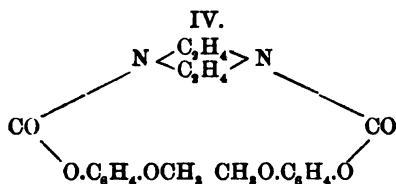
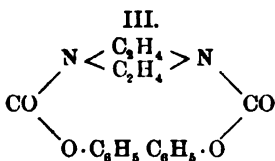
mit Verbb., die eine freie NH_2 -Gruppe enthalten, blau gefärbte Prodd., während demselben nahestehende Substanzen teils garnicht reagierten, teils anders gefärbte Körper lieferten, wie z. B. das *Phenyldiketohydrinden*, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle CH \cdot C_6H_5$ (NATHANSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2577; C. 94. I. 37), welches beim Kochen mit Eg. + p-Toluidin ein orangerotes Monotoluid, $C_{18}H_{10}O(N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$, Blättchen aus A. oder Eg., F. 244°, ergab. — Die Rk., die gleichzeitig zum Nachweis von NH_2 dienen kann, wird wie folgt ausgeführt: Zu einer kochenden Lsg. von Anhydrobisdiketohydrinden in Eg. fügt man eine ebensolche h. Lsg. der Base; unterstützt man den Prozeß durch bisweiliges gelindes Anwärmen, so tritt alsbald eine intensive Blaufärbung auf, die sich nach einer Viertelstunde nicht mehr vertieft; beim Erkalten erstarrt die M. gewöhnlich zu einem Brei dunkelmetallglänzender Nadeln, die — den erwähnten Cörlignonfarbstoffen ganz ähnlich — in k. Aceton all., in k. $CHCl_3$ ll., dagegen in Bzl. und CS_2 weniger löslich sind und sich aus A. oder Eg. umkrystallisieren lassen; in Wasser sind die Verbb. unl., wenn nicht speziell die der Aminbase Löslichkeit bedingt. Die Substanzen besitzen kaum noch basischen Charakter und sind in k. alkoh. Salzs. unl., dagegen l. sie sich in h. wss. und k. alkoh. Kali unverändert, jedoch mit rotgelber Farbe auf; durch sd. alkoh. Salzs. werden sie in ihre Komponenten gespalten. — Nach dem beschriebenen Verf. wurde Anhydrobisdiketohydrinden mit folgenden Substanzen kombiniert: p-Toluidin, ψ -Cumidin, β -Naphthylamin, m-Amidobenzoës., p-Chloranilin; die erhaltenen Prodd. zeigten durchgängig das oben erwähnte Verhalten u. Aussehen. Das p-Toluid wird aus der orangeroten Lsg. in konz. Schwefels. durch W. unverändert wieder ausgefällt; mit 50—60% Anhydrid enthaltender Schwefels. unter Eiskühlung behandelt, liefert es eine blaue Sulfos.; das Produkt aus m-Amidobenzoës. ist in k. wss. Alkali mit roter Farbe ll.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3137—44. 10/1. [13/12.* 1897.] Organ. Lab. der Techn. Hochsch. Berlin.) STELZNER.

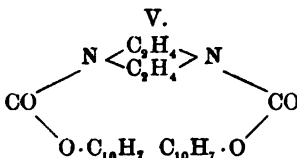
P. Cazeneuve u. Moreau, *Über aromatische Diurethane des Piperazins*. Piperazin bildet unter den früher (S. 257) dargelegten Bedingungen Diurethane von der allgemeinen Formel I., bei welchen R ein aromatisches Radikal ist. Bekannt ist der



durch Einw. von Piperazin auf Oxalsäureester entstehende analoge Oxaminsäureester von der Formel II. Durch Einw. von Piperazin auf die Kohlensäureester des Phenols, Guajakols, α - und β -Naphthols in alkoh. Lsg. wurden folgende Diurethane darge-

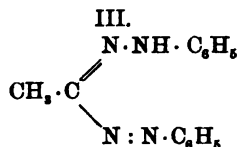
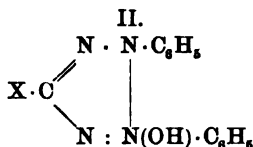
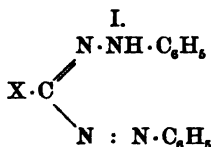


stellt: *Phenolpiperazindiurethan* (III.), dargestellt durch 20-stünd. Erhitzen von 107 g Phenylcarbonat mit 43 g Piperazin und 300 g 93%igem A., prismatische Krystalle, F. 177—178°, unl. in W., wl. in w. Ä. und Bzl., l. in A., Chlf., w. Nitrobenzol. — *Guajakolpiperazindiurethan* (IV.), F. 181°, Löslichkeit wie die des Phenylderivats. —



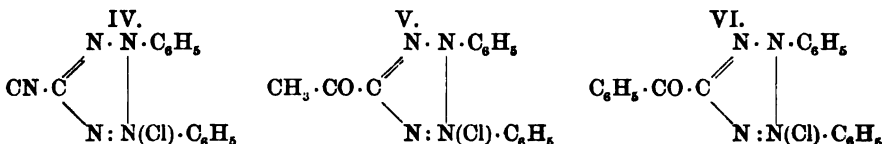
α -Naphtholpiperazindiurethan (V.), kleine, weiße Krystalle, F. 190—191°, wl. in sd. A., unl. in W. und Ä., l. in w. Chlf., Bzl., Nitrobenzol. — β -Naphtholpiperazindiurethan (V.), F. 220°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 1182—84. [27/12.* 1897.]) **HESSE**.

Edgar Wedekind, *Über die Oxydation der sich vom Acetyl, vom Benzoyl und vom Methan ableitenden Formazylverbindungen*. Von Formazylverb. der Klasse I. liefern bei der Oxydation mit N_2O_5 in Ggw. von HCl diejenigen normalerweise Tetrazoliumbasen (II.), bei welchen $\text{X} = \text{H}$, COOH , COOR , C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N}$,



CH_3CO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ oder CN ist; dagegen führte die gleiche Rk. beim Formazylmethan (III.) zu einem abweichenden Resultat. — *Formazylcyan*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (vergl. v. **ROTHENBURG**, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 689; C. **94**. I. 767),

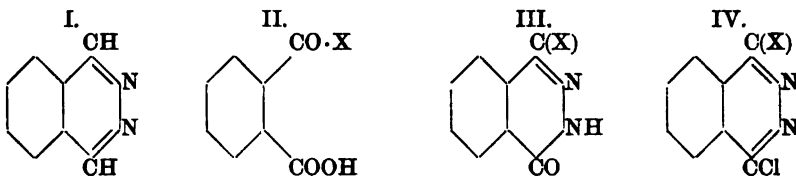
aus Cyanessigs. und Diazobenzolchlorid. Bronzefarbige Blättchen aus A.; F. 158 bis 159°; wl. in k. A., Ä., Lg.; Lsg. in konz. Schwefels. dunkelblau. [Anm.: Die meisten Formazyilverbb. l. sich in konz. Schwefels. mit grünlichblauer Farbe, die nitrierten jedoch mit intensiv roter.] Beim Einleiten von N_2O_5 in die eisgekühlte $CHCl_3$ -Lsg. wird, in Ggw. von alkoh. HCl , das Formazylicyan zu *Cyandiphenyltetrazoliumchlorid* (IV.) oxydiert. Leicht veränderliche, farblose Nadeln aus Eg. oder Aceton-Ä., F. 265 bis 267°; l. in w. A., Eg.; weniger in Aceton; wl. in $CHCl_3$, Ä., Lg.; beim Kochen mit HCl entsteht eine Verb. vom F. 258°; die vielleicht eine durch Verseifung der CN-Gruppe entstandene Carbons. ist. — Chlor- und Bromessigs. wirken auf Diazobenzolchlorid anders als Cyanessigs. ein. Sie liefern beide *Verbindungen* $C_{15}H_{11}NO$, die jedoch miteinander nicht identisch sind. Die mit $BrCH_2 \cdot COOH$ dargestellte Substanz ist ein gelbbraunes Pulver vom F. 198—200°, das in $CHCl_3$ und Bzl. l., in Aceton, Ä., A., Lg. und Alkalien unl. ist; die Lsg. in konz. Schwefels. oder Salpeters. ist dunkelbraun gefärbt. Die analog aus $ClCH_2 \cdot COOH$ erhaltene Verb. ist dunkelfarbig, schm. bei 177—178° und l. sich in konz. Schwefels. oder $CHCl_3$ mit roter Farbe. — *Formazylmethylketon*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(COCH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 3210; C. 93. I. 94), wird von N_2O_5 nur zu etwa 50% in *Diphenylacetyl-tetrazoliumchlorid* (V.) übergeführt, das in Form seines Pt-Salzes, $(C_{15}H_{11}N_4OCl_2)_2PtCl_4$ (gelblichweißer Nd.; färbt sich von 170° an dunkel, zers. bei 239°; l. in Phenol, sonst swl.), isoliert wurde. Mit Phenylhydrazin reagiert das Chlorid unter B. eines sehr zers. Hydrazons. — *Diphenylbenzoyl-tetrazoliumchlorid* (VI.) entsteht leicht aus *Formazylyphenylketon*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(COC_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$



(BAMBERGER, WITTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2787; C. 94. I. 145). Gelblich-weiße Prismen aus A.; F. 220—225°; ll. in w. A., W., Eg.; unl. in Ä., Lg. — Das Hydrazon zers. sich bei 104—108°. — *Formazylmethan* (III.; vergl. BAMBERGER, J. MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 154; C. 94. I. 381) ergibt mit N_2O_5 in alkoh. Salzs. behandelt, eine *Verbindung* $C_{14}H_{10}N_4Cl$ von unbekannter Konstitution. Hellorange Krystalle aus Eg. oder Aceton + W.; F. 232°; l. in Aceton, $CHCl_3$, Eg.; unl. in W.; beständig gegen Alkalien; giebt mit NH_3 u. $(NH_4)_2S$ keine Rotfärbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2993—99. 10/1. [11/12. 1897.] Chem. Lab. d. Polytechnikums. Riga.)

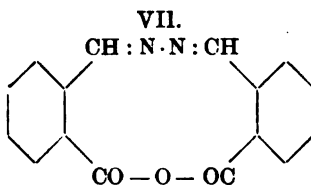
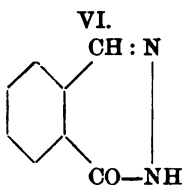
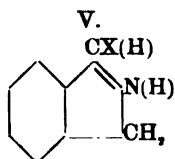
STELZNER.

S. Gabriel u. Georg Eschenbach, *Über eine Darstellungsweise der Phthalazine*. Homologe des Phthalazins (I., vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2210; 28. 1831; C. 93. II. 815; 95. II. 488), welche das Alkyl an einem C-Atom des N-haltigen Kernes

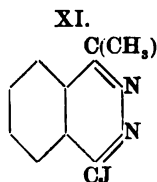
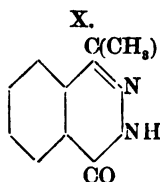
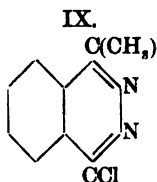
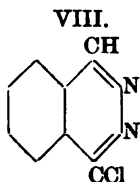


enthalten, mußten auf folgendem Wege erhältlich sein: Keton-o-carbonsäuren (II.) geben mit Hydrazin Phthalazone (III.), die von $POCl_3$ in Alkylchlorphthalazine (IV.) übergeführt werden. Die Reduktion der letzteren Verb. mit Zn oder Sn + HCl

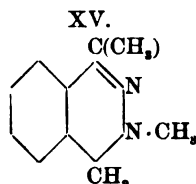
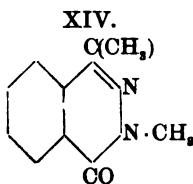
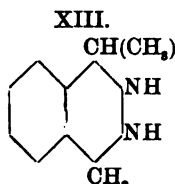
war aber bisher immer unter gleichzeitiger Abspaltung von NH_3 u. B. von Derivaten des Isoindols (V.) verlaufen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 709; 29. 1440; C. 93. I. 832; 96. II. 168); jetzt hat sich jedoch ergeben, daß HJ unter geeigneten Bedingungen die Rk. nur bis zu der gewünschten Grenze führt. — Bei der Darst. des Phthalazons (VI.) aus Phthalaldehydsäure und N_2H_4 (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 523; C. 93. I. 737) tritt als Nebenprod. das Anhydrid der Diphtalaldehydhydraxonsäure (VII.) auf, ein swl. Pulver vom F. 219–220°, das aus Amylalkohol krystallisiert. —



Kocht man das 4-Chlorphthalazin (VIII.; aus VI. + POCl_3) mehrere Stunden mit der zehnfachen Menge HJ vom Kp. 127° und etwas rotem P, so wird lediglich das Cl durch H ersetzt und Phthalazin (I.) gewonnen. — Das 1-Methyl-4-chlorphthalazin (IX.), ist früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 708; C. 93. I. 832) nur kurz beschrieben worden; es entsteht beim $\frac{1}{2}$ -stündigen Erhitzen von 1-Methylphthalazon (X.) mit dem doppelten Gewicht POCl_3 auf dem Wasserbade. — Pt-Salz, $(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Orangerote zackige Nadeln oder Stäbchen, die bei 280° noch nicht schm. — Au-Salz, $(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl})_2\text{HAuCl}_4$. Hellgelbe, flache, schiefabgeschnittene Nadeln; F. 149

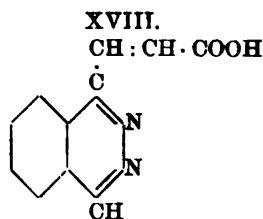
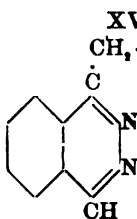
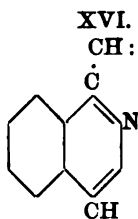


bis 150°; scheint aus Wasser nicht unzersetzt umkrystallisierbar zu sein. — Pikrat, $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Gelbe Nadeln; F. 154°; wl. — Ferrocyanat $(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_4\text{FeCy}_6$. Rote, sechseckige Tafeln und gefiederte Blättchen. — Während die Base beim Erhitzen mit HJ auf 200° unter Abspaltung von NH_3 , wie bekannt, Methylisindol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, liefert, wird beim einstündigen Kochen mit der vierfachen Menge HJ und dem halben Gewicht rotem P das Cl in ihr durch J ersetzt, unter B. von

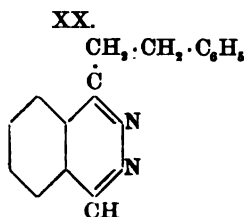
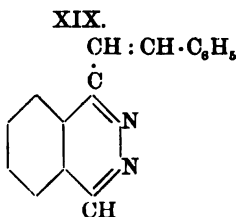


1-Methyl-4-jodphthalazin (XI.), weiße, seidenglänzende Nadeln aus W., die bei 116° zu einer dunkelroten Fl. schm. — Salze: Chlorhydrat. Lange Nadeln. — Jodhydrat. Swl. — Pt-Salz, $(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{J})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Orangegelbe, rechtwinklig verzweigte, mkr. Nadeln, die bei 280° noch nicht schm. — Setzt man das Kochen des 1-Methyl-4-chlorphthalazins mit HJ + P so lange fort, bis das eben erwähnte, wl. HJ-Salz wieder in Lsg. gegangen ist, was nach 9–15 Stunden eintritt, so enthält die Fl., neben Methyl-

phtalazon (IX.), *Methylisoindol*, C_8H_7N , und NH_3 , das *1-Methylphtalazin* (XII.), das aus Lg. in schiefabgeschnittenen Stäbchen vom F. $74,5^\circ$ herauskommt. Kp_{760} . 204° ; Kp_{760} . $322-324^\circ$ unter partieller Zers.; in Lg. mäßig l., sonst — auch in W. — ll.; schmeckt bitter; besitzt keine reduzierenden Eigenschaften. — *Salze*: $C_8H_7N_2 \cdot HCl$. Radialfaserige kugelige Krystalle aus A.; F. $222-223^\circ$ unter Bräunung. — $C_8H_7N_2$. HJ. Flache rechtwinklige Nadeln oder Tafeln aus W.; zers. gegen 287° . — $C_8H_7N_2 \cdot HNO_3$. Nadeln; zers. gegen 159° . — $C_8H_7N_2 \cdot C_8H_7N_2O_7$. Citronengelbe Nadelchen, die sich in der Mutterlauge allmählich in spitze Rhomben umwandeln; F. 205° unter Bräunung. — $(C_8H_7N_2)_2 \cdot H_2CrO_7$. Orangerote flache Nadeln oder derbe Prismen aus W.; zers. gegen 170° . — $(C_8H_7N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Hellgelbe verwachsene Nadeln; bräunt sich oberhalb 240° ; swl. — $C_8H_7N_2 \cdot HAuCl_4$. Citronengelbe, salmiakähnliche Krystalle; zers. gegen 175° unter Aufschäumen. — $(C_8H_7N_2)_2 \cdot H_4FeCy_6$. Rotorange rhombische Blättchen, die bei 290° noch nicht schm.; swl. — Während bei der Reduktion des 1-Methylphtalazins mit $Zn + HCl$ Methylisoindol entsteht, führt die Einw. von Na-Amalgam, ähnlich wie beim Phtalazin selbst (GABRIEL, PINKUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2212; C. 93. II. 815), zu einer Tetrahydroverb., dem öligen *1-Methyltetrahydrophtalazin* (XIII.), das mit Wasserdämpfen langsam flüchtig ist, wobei es



einen terpentinartigen Geruch verbreitet, und welches auch beim Einwerfen von Na in die alkoh. Lsg. des Methylphtalaziniodhydrates gewonnen wird. — Chlorhydrat, $C_8H_7N_2 \cdot HCl$. Rhombische Täfelchen aus A.; die sich bei 185° bräunen u. bei 190° schm.; ll. in W.; reduziert FEHLING'sche Lsg. und HgO . — Pikrat, $C_8H_7N_2 \cdot C_8H_7N_2O_7$. Schief abgeschnittene Stäbchen, bezw. derbe Spießse, die sich bei 146° zers. — Benzoylverb., $C_8H_7N_2(COC_6H_5)_2$. Schief abgeschnittene, häufig zu Drusen vereinigte Nadeln aus A.; F. 185° . — *Methylphtalaziniodmethylat*, $C_8H_7N_2 \cdot CH_3J$, bildet sich in heftiger Rk. beim Zufügen von CH_3J zu in Methylalkohol gel. Methylphtalazin. Citronengelbe, spitzrhombische Krystalle, die bei $142-143^\circ$ unter



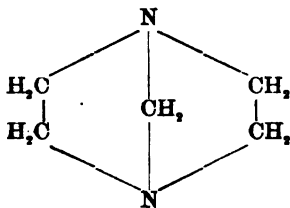
Bräunung schm.; ll. in W., A., $CHCl_3$, Holzgeist; unl. in Essigester, Bzl., Ä.; die wss. Lsg. ist farblos; die Einw. von KOH ergibt *1,3-Dimethylphtalazon* (XIV.) und *1,3-Dimethyldihydrophtalazin* (XV.). Erstere Substanz (derbe, kurze, sublimierbare Prismen aus A.; F. $109-110^\circ$) entsteht auch, neben dem *Jodmethylat des Acetophenono-carbonsäurehydraxons*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 : N \cdot NH_2 \cdot CH_2J$ (Krystalle aus W., die bei 201° unter Aufschäumen schm.), beim Behandeln von 1-Methylphtalazon mit $KOH + CH_3J$; letztere ist ölig. Das Chlorhydrat derselben, $C_{16}H_{11}N_2 \cdot HCl$, kommt

aus A. + $\bar{A}$. in flachen Nadeln oder NaCl-ähnlichen Krystallen heraus, die gegen 245° zu einer braunen Fl. schm. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{13}N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangegelbe Krystallkörner, die sich bei ca. 230° zers.

Von *Kondensationsprodukten des 1-Methylphtalaxins* wurden erhalten: Durch Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid bei 200 – 210° das *Phtalon*, XVI., gelbe, spitze, mkr. Nadelchen aus viel Eg., F. 260° . — Beim Erwärmen mit der vierfachen Menge Chloral auf 55 – 60° entsteht das *1-Trichloroxypropylphtalazin* (XVII.), flache Prismen aus A., die sich bei 180° unter heftigem Aufschäumen zersetzen u. von methylalkoh. KOH in *Phtalazin-1-akrylsäure* (XVIII.) umgewandelt werden. Mikroskopische Prismen aus Amylalkohol oder Eg., F. 200° unter Aufschäumen; wl. Chlorhydrat, $C_{11}H_9N_3O_2 \cdot HCl$. Rhombische Blättchen; zers. bei 218° ; wird von W. dissociert. — Au-Salz, $C_{11}H_9N_3O_2 \cdot HAuCl_4$. Zu Kugeln vereinigte, gelbe Nadeln; zers. gegen 166° . — Pikrat, $C_{11}H_9N_3O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Krystallinisch-körnig; F. 157 – 158° unter Zers.; swl. — Pt-Salz, $(C_{11}H_9N_3O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orangerötliche Krystallkörner, die bei 270° noch nicht schm. — Beim 4–5stündigen Erhitzen mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad liefert das Methylphtalazin *1-Cinnamethylphtalazin* (XIX.). Hellgelbe, zu Drusen vereinigte Prismen aus $CHCl_3$ + Lg.; F. 115° . — Chlorhydrat, $C_{18}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Citronengelbe rhombische Krystalle aus A.; F. 220 – 221° . — Bei der Reduktion von XIX. mit HJ + rotem P wird das *1-Phenäthylphtalazin* (XX.) gewonnen. Quadratische (?) Tafeln aus Essigester; F. $112,5$ – $113,5^\circ$. — Jodhydrat, $C_{18}H_{14}N_2 \cdot HJ$. Gelbliche, irisierende, rechtwinklige Blättchen; F. 212 – 220° . — Nitrat, $C_{18}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$. Blättchen aus verd. Salpeters.; zers. bei 135 – 136° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3022–37. 10/1. [13/12. 1897.] I. Chem. Inst. Berlin.)

STELZNER.

A. Ladenburg und W. Herz, *Über die Existenz kondensierter Ringe mit Paraverkettung* (II. Mitteilung). Bekanntlich wird von den Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1584. 1586; C. **97**. II. 359. 360) die Meinung vertreten, daß kondensierte Ringe mit Paraverkettung nicht existieren. Ihre Ansicht scheint durch Vers. von FRIST (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1982; C. **97**. II. 759) mit Piperazin und 2,5-Dimethylpiperazin Bestätigung gefunden zu haben, derselben entgegen stand jedoch die Angabe von ROSDALSKI (J. pr. Chem. [2] **53**. 19; C. **96**. I. 486), daß bei der Einw. von überschüssigem Piperazin auf Formaldehyd ein *Methylenpiperazin* nebenstehender



Formel erhalten wird, welches, nach einer Bestimmung in Phenol, monomolekular sein soll. — Die Wiederholung des letzteren Vers. durch die Vff. ergab jedoch, daß man wohl zufällig die verlangten Zahlen oder ihnen nahe liegende finden kann, daß dieselben jedoch kein Vertrauen verdienen, da die Substanz sich beim Lösen in Phenol zers. Die Vff. glauben deshalb, das Methylen-

piperazin als höhermolekular ansehen zu sollen, was auch mit den Eigenschaften der Verb., die amorph, unl. und leicht zers. ist, gut übereinstimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3043–45. 10/1. [13/12. 1897.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

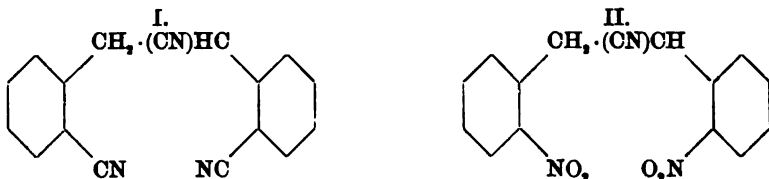
STELZNER.

A. Hantzsch und E. v. Hornbostel, *Zur Isomerie der Anile und Hydraxone*. Aus Benzylamin und Acetessigester haben R. MÖHLAU und v. HORNBOSTEL früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3376; C. **95**. I. 335) eine Verb. $C_{18}H_{17}NO_2$ erhalten, die in zwei leicht ineinander umwandelbaren Isomeren auftritt: einem swl. α -Derivat vom F. 79 – 80° und einem ll. β -Derivat vom F. 21 – $21,5^\circ$. Das erstere geht beim Schmelzen in das zweite über, welch' letzteres sich wiederum am Licht leicht in das erstere zurückverwandelt. Die Entdecker dieser Verb. sahen die beiden Isomeren als

die cis- und trans-Konfiguration des Benzylamidocrotonesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, an, vermuten also Stereoisomerie des Kohlenstoffs; die Vff. glauben aber — wenn sie für ihre Ansicht auch keine scharfen, experimentellen Beweise haben erbringen können —, daß man diese Substanzen, die beide mit FeCl_3 die gleiche Rotfärbung und mit Phenylisocyanat überhaupt keine Rk. geben, auch als Strukturisomere im Sinne der Formeln $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Benzylamidocrotonsäureester, und $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(: \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Benzylimidobuttersäureester, ansehen oder, unter Annahme einer Stereoisomerie des Stickstoffs, als Syn- und Anti-Konfiguration des letztgenannten Esters auffassen darf. — Experimentell fanden sie Folgendes: *Benzoylessigester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, bez. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, reagiert mit Benzylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, erst beim anhaltenden Digerieren auf dem Wasserbade; die entstehende Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$, lange Nadeln aus A. vom F. 68° , die in W. unl., in A., Ä., Bzl., Lg. ll. sind, kann *Benzylimidohydroximmtsäureester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(: \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, oder *Benzylamidoximmtsäureester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(: \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, sein; ein Isomeres liefs sich nicht auffinden, auch Umlagerungsverss. blieben erfolglos. — Ähnliches ergab sich bei dem Einwirkungsprod. des Benzylamins auf *Acetophenon*: das *Benzylimidoacetophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(: \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, krystallisierte aus verd. A. in großen Tafeln vom F. $43\text{--}44^\circ$. — *Benzophenon* reagiert mit Benzylamin selbst bei höherer Temperatur und unter Druck nur sehr unvollkommen; dagegen war durch Erwärmen von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ mit Benzophenonchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$, das *Benzylimidobenzophenon*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(: \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$, leicht erhältlich. Kleine Krystalle, F. 84° ; all. in A., Ä., weniger in Bzl., Lg. — *Anisylphenylketonchlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot (\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot \text{CCl}_2$, gab mit Benzylamin ein öliges Kondensationsprod., in welchem vielleicht ein Gemisch von Isomeren vorlag. — Dagegen existiert das Einwirkungsprod. von α -Diphenylhydraxin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$, auf *Acetessigester* sicher in zwei Formen: Bei der Vereinigung der Komponenten in A. bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das wl. *Hydraxon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}[: \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, in weißen Krystallen aus, deren F. auch nach mehrfachem Umkrystallisieren unscharf zwischen $120\text{--}135^\circ$ liegt; die einmal geschm. Verb. bleibt beim Erkalten und auch beim Einimpfen von fester Substanz fl.; das erhaltene Öl — die β -Verb. — ist, mit Ausnahme von W. u. Lg., ll.; beim längeren Stehen für sich oder in Lsg. geht es jedoch allmählich wieder in die wl., krystallisierte α -Form zurück. — Das analoge *Diphenylhydraxon des Benzoylessigesters*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}[: \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, tritt dagegen nur in einer Form auf: große Prismen vom F. $109\text{--}110^\circ$, die in A., Bzl. etc. zll. und deshalb vermutlich ein β -Derivat sind, was auch der Umstand wahrscheinlich macht, daß ihr F. tiefer liegt, als der des entsprechenden α -Derivates aus Acetessigester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3003—9. 10/1. [11/12. 1897.] Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.)

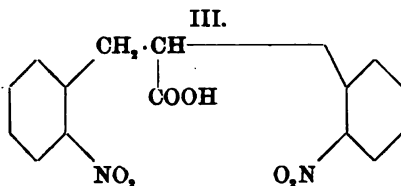
STELZNER.

S. Gabriel u. Georg Eschenbach, Über o-Dinitrocyandibenzyl. Ein Analogon des Trieyandibenzyls (I.) von S. GABRIEL und POSNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2492; C. 94. II. 754), das o-Dinitrocyandibenzyl (II.) ist bereits von BAMBERGER

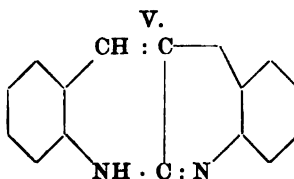
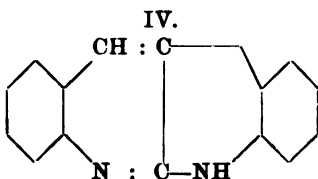


(Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2637) bei der Einw. von KCN auf o-Nitrobenzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, erhalten worden. Vff. geben eine bequeme Methode zur Darst.

der Verb. II. an und zeigen, daß bei Verseifung derselben durch $1\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit $\text{HBr} + \text{Eg.}$ die *o*-Dinitroäbenzyl- α -carbonsäure (III.) entsteht. Beiderseitig zugespitzte, kurze Nadeln oder rhomboëderähnliche Krystalle aus Eg. , F. 170° ; l. in A., Alkalien. — Reduziert man diese S. mit $\text{FeSO}_4 + \text{NH}_3$, bezw. ihr Nitril, das obige *o*-Dinitrocyandibenzyl, mit alkoh. Schwefelammon, so erhält man eine „Chinin-dolin“ genannte Base, der die Formeln IV. oder V. zukommen dürften, welche beide



eine Kombination von Chinolin u. Indol darstellen. Gelbe, flache Nadeln aus Nitrobenzol; F. $342\text{--}343^\circ$; verflüchtigt sich beim Erhitzen in Form eines gelben Rauches, der sich zu einem Haufwerk gelblicher, irisierender Blättchen wieder verdichtet; swl. — Chlorhydrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Gelbe Nadeln, F. ca. 280° unter Zers.; wird von W. zerlegt. — Pt-Salz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}) \cdot \text{PtCl}_4$. Weislichgelber, mikrokristallinischer



Nd. — Acetylprod., $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2 \cdot \text{COCH}_3$. Etwas abgeflachte, gelblichweiße Nadeln; F. 185° ; l. in 10 Tln. Bzl.; ll. in Xylol; wl. in Methylalkohol. — Nitrochinindolin, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2 \cdot \text{NO}_2$, entsteht beim kurzen Kochen der Base mit der zehnfachen Menge Salpeters. der D. 1,4. Hellgelbe Nadeln aus Amylalkohol oder Nitrobenzol, die bei 290° noch nicht schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3017—22. 10/1. [13/12. 1897.] I. Chem. Inst. Berlin.)

STELZNER.

O. Manasse und E. Samuel, Reaktionen des Campherchinons. Trägt man feingepulvertes Campherchinon (10 g) allmählich unter Eiskühlung in 150 g reiner konz. Schwefels. ein und gießt die erhaltene Lsg. nach einiger Zeit auf Eis, so scheidet sich eine klebrige M. aus, die bald fest wird. Dieselbe stellt eine Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ dar. Diese S. krystallisiert aus W. mit 1 Mol. Krystallw. in Nadeln vom F. $67\text{--}68^\circ$, l. bei 60° in 20 Teilen W. Verliert bei 50° das Krystallw. Die wasserfreie S. krystallisiert aus Lg. in langen, feinen Nadeln vom F. $97\text{--}98^\circ$, die hygroskopisch sind und beim Übergießen mit W. sofort die wasserhaltige S. geben. Beide Formen sind ll. in Ä., A., Eg., Chlf. und Bzl. Die S. ist einbasisch, zeigt Aldehyd- oder Ketoncharakter und giebt folgende Derivate: Oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$, entsteht in alk., sowie in essigsaurer Lsg. mit einem Überschuß von Hydroxylamin und stellt eine Oxims. dar. Schimmernde Blättchen aus Chlf., F. $163\text{--}164^\circ$, wl. in W., sl. in A., zl. in Bzl. — Phenylhydrazon, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$. Scheidet sich nach mehrstündigem Stehen der Komponenten in essigsaurer Lsg. ab, ll. in Sodalg., mit Essigs. wieder ausfallend. Feine Kryställchen aus verd. A., F. $123\text{--}124^\circ$. — Semicarbazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$. Wird als dicker Nd. aus der essigsaurer Lsg. der S. mit salzsaurem Semicarbazid u. Natriumacetat in wss. Lsg. erhalten. Feinkrystallinisches Pulver aus A., F. 217 bis 218° , wl. in A., ll. in Sodalösung.

Das schon früher von einem der Vff. beschriebene, durch Stehen von Campherchinon in Bromdampf erhaltene *Bromcampherchinon* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 670; C. **97**. I. 983) ist nicht ein einfaches Halogenderivat des Campherchinons, sondern hat die Zus. $C_{10}H_{11}Br_2O_2$. Glänzende Prismen aus Bzl., F. 197—198°. Löst sich beim Kochen langsam in Alkalien unter Abspaltung von HBr. Fügt man zu trockenem Campherchinon tropfenweise Brom, so entsteht die *Verbindung* $C_{10}H_{11}Br_2O_2$. Lange, glänzende Nadeln aus A., F. 137—138°. Löst sich fast augenblicklich unter HBr-Abspaltung in Alkali. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3157—61. 10/1. [30/12. 1897.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

John Procházka, *Oxydation des Naphtalins mittels Permanganat*. R. HENRIQUES hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1608; C. **88**. 855) gezeigt, wie man α -Naphtol mit $KMnO_4$ in alkal. Leg. zu Phtalonsäure, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$, und letztere in saurer Leg. mit MnO_2 weiter zu Phtalsäure, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, oxydieren kann. Später hat TSCHERNIAC auf die Darst. von Phtalonsäure aus Naphtalin Patente (DRP. 79693 und 86914) genommen, jedoch keine näheren Angaben über die Ausführung des Verf. gemacht. Vf. teilt jetzt mit, daß man bis 90% der theoretischen Ausbeute an *Phtalsäure aus Naphtalin* erhält, wenn man den KW-stoff in siedendem W., in welchem er merklich l. ist, durch andauerndes Rühren fein verteilt und dann in Ggw. von Alkali nur so viel $KMnO_4$ zugeibt, daß noch etwas Naphtalin unangegriffen bleibt; die hierbei erhaltene Phtalonsäure läßt sich nach der Methode von HENRIQUES mit ausgezeichnete Ausbeute in Phtalsäure überführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3108—9. 10/1. [November 1897.] New-York.) STELZNER.

George Young und Ernest Clark, *Naphtylcarbamide*. Die Mononaphtylharnstoffe erhält man leicht durch langsamen Zusatz einer wss. Leg. von Kaliumcyanat zu einer wss. Leg. von salzsaurem Naphtylamin als weißen, flockigen Nd., der durch Behandlung mit k. verd. Salzs. und Digestion mit Bzl. vom mitgerissenen Naphtylamin gereinigt wird. Infolge der schnellen Umwandlung der Mononaphtylharnstoffe beim F. und selbst unterhalb des F. in die sauren Dinaphtylharnstoffe sind die FF. früher falsch bestimmt worden. α -*Naphtylcarbamid*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, ist ll. in A. u. Ä., wl. in Bzl. u. sd. W., fast unl. in k. W. Beim schnellen Erhitzen schm. es bei 213—214° u. erstarrt wieder bei 218°. Es findet beim F. Entw. von Ammoniak u. B. von Cyanursäure statt, während aus dem Mononaphtylharnstoff α -*Dinaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, entsteht. Die Verb. ist unl. in W., zl. in sd. Amylacetat, wl. in sd. Amylalkohol, swl. in sd. A.; weiße Nadeln, F. 284—286°. Durch Einw. von Acetylchlorid auf α -*Naphtylcarbamid* entsteht α -*Acetylnaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, sternförmige Aggregate weißer Nadeln, F. 214 bis 215°, ll. in h. A. und Bzl., zl. in k. A. u. Bzl., fast unl. in PAe. — α -*Benzoylnaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, bildet weiße Nadeln, F. 243—243,5°, unl. in W., zl. in sd. A. Daneben entsteht etwas α -*Benzoylnaphtylamin*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, F. 154°.

β -*Naphtylcarbamid*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, bildet kleine, weiße Nadeln, ll. in h. A. u. W.; F. 213—215° bei schneller Erhitzung. Es entsteht unterhalb des F. unter Entw. von Ammoniak β -*Dinaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, federige Nadeln, F. 289—290°, l. in h. Amylacetat, Amylalkohol u. Essigäther, wl. in anderen Lösungsmitteln. — β -*Acetylnaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, entsteht neben etwas β -*Acetylnaphtylamin* bei der Einw. von Acetylchlorid auf β -*Naphtylcarbamid*; unl. in k. W., swl. in sd. W., ll. in sd. A. u. Bzl. Mkr. Nadeln, F. 202 bis 202,5°. — β -*Benzoylnaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, bildet kleine, weiße Nadeln, F. 219—220°, und ist unl. in w. 60%igem A. Daneben entsteht bei der Einw. von Benzoylchlorid auf β -*Naphtylcarbamid* β -*Benzoylnaphtylamin*, $C_{11}H_{13}$,

NO, F. 162—163°, l. in Bzl. u. A. (J. Chem. Soc. London **71**. 1200—4. Dez. 1897. Sheffield. Univ.-College.)
BODLÄNDER.

G. André, *Über das Verhalten der Gemenge von Pyridin mit Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure bei der Destillation*. Vf. hat Gemenge gleicher Mol. Pyridin mit Propions., Essigs. oder Ameisens. fraktioniert destilliert. Vorliegende Arbeit enthält eine Beschreibung der bei diesen Destillationen auftretenden Erscheinungen und Angaben über die Kpp. und die Zus. der verschiedenen Fraktionen, welche bei der Dest. dieser drei Gemische erhalten werden. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 1187—89. [27/12.* 1897.])
HESSE.

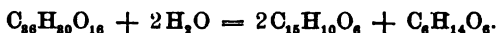
Ernst P. Pick, *Untersuchungen über die Proteinstoffe. II. Ein neues Verfahren zur Trennung von Albumosen u. Peptonen* (vgl. HOFMEISTER, S. 120). Aus WITTE's Pepton ließen sich durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat vier scharf abgegrenzte Fraktionen gewinnen. Es wurden erhalten: Fraktion I. in halbgesättigter Ammonsulfatlg. gefällt. Fraktion II. in $\frac{2}{3}$ gesättigter Ammonsulfatlg. gefällt. Fraktion III. durch Aussalzen mit Ammonsulfat bei neutraler Rk. gefällt. Fraktion IV. desgl. bei schwefelsaurer Rk. Aus dem Filtrate der Fraktion IV. wurde durch eine mit Ammonsulfat gesättigte Jodjodkaliumlg. (2 Tle. Jodkalium, 1 Tl. Jod) ein Nd. gefällt, der zum Teil in 96%ig. A. unl. war = Fraktion V., zum Teil l. war = Fraktion VI. — Fraktion I. erwies sich als ein Gemenge von primären Albumosen. aus dem durch Dialyse Proto- u. Heteroalbumose getrennt werden konnte. Fraktion II., III. u. IV. sind Deuteroalbumosen. Sämtliche Fraktionen gaben die Biuret- u. Alkaloidrkk. Die MILLON'sche Rk. fehlte bei Fraktion VI., ebenso wie die von MOLISCH, ganz. Fraktion I.—III. enthielten nicht oxydierten, abspaltbaren Schwefel, die übrigen Fraktionen nicht. (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 246—75. 22/12. [16/10.] 1897. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.)
SIEGFRIED.

E. Schulze, *Über die Spaltungsprodukte der aus Coniferensamen darstellbaren Proteinstoffe*. Vf. hat früher gezeigt (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 435; C. **97**. I. 107), daß sich in den Keimpflanzen von *Abies pectinata* und *Picea excelsa* Arginin von allen isolierbaren Prodd. des Eiweißumsatzes in größter Menge findet, u. daß auch eine aus dem Abiessamen nach dem RITTHAUSEN'schen Verf. dargestellte Protein-substanz beim Erhitzen mit Salzs. mehr als ein Drittel des Gesamtstickstoffes der Zersetzungsprodd. an Basenstickstoff lieferte. Diese Ergebnisse sind von **N. Rongger** durch ausführliche Verss. kontrolliert worden, über die vorstehende Mitteilung berichtet. Es wurden zwei Proteinsubstanzpräparate untersucht, von denen das eine, aus den Samen von *Picea excelsa* dargestellt, 17,1%, das andere, aus den Samen von *Abies* gewonnen, nur 12,3% N enthielt. Durch Zers. mit 20%iger Salzs. bei Ggw. von Zinnchlorür wurden erhalten: aus dem ersten Proteinstoff 29% in Form von Basenstickstoff, wovon mehr als zwei Drittel auf Arginin kommen, aus dem zweiten Proteinstoff 27,3% Basenstickstoff u. ebenfalls zwei Drittel hiervon Argininstickstoff. (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 276—84. 22/12. [22/10.] 1897. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnikums.)
SIEGFRIED.

A. Wroblewski, *Zur Klassifikation der Proteinstoffe*. Vf. verändert seine vor kurzem vorgeschlagene Klassifikation der Proteinstoffe (Centr.-Bl. f. Physiol. **11**. 306; C. **97**. II. 525) folgendermaßen: I. Klasse zwischen 4. und 5. werden Acidalbumine eingeschoben. II. Klasse: Das früher in der III. Klasse aufgeführte Amyloid wird in die II. Klasse gestellt. III. Klasse: Nach Streichung des Amyloids und des Protamins besteht die 1. Unterklasse aus Keratinen, Elastinen, Collagenen. Die 3. Unterklasse wird eingeteilt in: 1. proteolytische, 2. amyolytische, 3. fettspaltende,

4. glykosidspaltende, 5. amidspaltende Enzyme, 6. Gerinnungsenzyme. — Unter Proteinstoffen versteht Vf. Körper, welche bei der vollständigen Spaltung durch SS. als Endprodd. Ammoniak, stickstoffhaltige organische Basen (wie Lysin, Histidin, Arginin) und Amidoss. geben. Vf. unterscheidet unter den Enzymen zwei Klassen, von denen die eine in alkal., die andere in saurer Lsg. wirkt. — Gegen den Einwand CHITTENDEN's (Centr.-Bl. f. Physiol. 11. 497; C. 97. II. 1075) macht Vf. auf mehrere Unterschiede zwischen seiner und CHITTENDEN's Klassifikation aufmerksam. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3045—52. 10/1. [7/12. 1897.] Krakau.) SIEGFRIED.

Arthur George Perkin, *Über einige gelbe, vegetabilische Farbstoffe*. *Rhus rhodanthema*, eine 70—80 Fuß hohe Pflanze des nördlichen Neu-Süd-Wales, enthält in dem Holz einen Farbstoff $C_{16}H_{10}O_6$, der mit *Fisetin* identisch ist. Auch ein *Glucosid des Fisetins*, $C_{26}H_{20}O_{16}$, ist vorhanden; es bildet farblose Nadeln, F. 215 bis 217° und wird durch h. verdünnte SS. schwierig zersetzt. Es ist dem Fustin, $C_{26}H_{24}O_{16}$ oder $C_{26}H_{26}O_{14}$, sehr ähnlich, hat aber eine andere Zus. Wenn Rhamnose oder Glucose bei der Hydrolyse entstehen, erfolgt sie nach der Gleichung:



Auch Galluss. wurde isoliert; sie ist wahrscheinlich ein Zersetzungsprod. der im Holz entstandenen Gallusgerbsäure. *Berberis Oetnensis*, eine dem *Berberis vulgaris* ähnliche, in Cypern wachsende Pflanze, enthält *Berberin* in den Wurzeln. Die Kelchblätter, welche die Samen von *Rumex obtusifolius* umgeben, enthalten eine Spur *Quercetin*; dies ist interessant, da auch in manchen Wurzeln dieser Gattung Derivate des Methylanthrachinons existieren. Die Blätter und grünen Stengel von *Rubia tinctoria* enthalten einen gelben Farbstoff, der noch näher untersucht werden soll. (J. Chem. Soc. London 71. 1194—1200. Dez. 1897. Yorkshire College.)

BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

Adolf Mayer, *Bemerkung, betreffend die Anhäufung von Eisen in den Früchten von *Trapa natans**. Vf. erklärt ausdrücklich seine Zustimmung zu der von THOMS (Landw. Ver.-Stat. 49. 165; C. 97. II. 956) vertretenen Ansicht, daß ein Gehalt an Gerbstoffen die Ursache dieser Anhäufung sei, verwahrt sich aber dagegen, daß, wie dies durch die Ausdrucksweise von THOMS leicht gedeutet werden könnte, er in Bezug auf den Eisengehalt der *Trapa* früher einer anderen Theorie gehuldigt habe. Thatsächlich haben er und THOMS die physiologische Theorie in gleicher Weise bestritten, und THOMS habe nur neue chemische Details für die Erläuterung eines Spezialfalles geliefert. (Landw. Ver.-Stat. 49. 387—88. 6/1. 1898. [11/10. 1897.] Wagingen.) HAEFOCKE.

R. Neumeister, *Bemerkungen über den Harn von *Echidna aculeata**. Während der Harn der Tiere bei reiner Fleischkost gewöhnlich sauer reagiert, reagierte der Harn einer mit Rindfleisch und Hühnereiern gefütterten *Echidna* neutral bis schwach alkalisch. Hier werden also die durch Verbrennung der Proteinstoffe entstehenden SS. durch Ammoniak neutralisiert. Der Ammoniakstickstoff des Harns betrug 6,98% des Gesamtstickstoffs. — Ferner enthielt der Harn keine durch Salzs. abscheidbare Harnsäure. (Z. Biolog. 36. 77—81. Jena.) SIEGFRIED.

H. Imbert und A. Astruc, *Bemerkungen zur Bestimmung der Harnacidität*. Zur Titration eignet sich als Indikator besser Phenolphthaleïn als Lackmus. Die saure Rk. des Harnes bezieht sich fast vollständig auf die zweifach sauren Phosphate, die alkal. Rk. auf Helianthin auf einfach saure Phosphate, weshalb diese durch Titrieren

unter Anwendung von Helianthin bestimmt werden können. Wenn der Harn durch Zusatz von S. gegen Helianthin neutralisiert ist, läßt sich durch Titration mit Natronlauge unter Benutzung von Phtalein als Indikator bei Ggw. eines Überschusses von Chlorbarium die Menge der gel. Phosphors. bestimmen. (Comptes rend. Soc. Biol. 1897. 476. 15/5.; Centr.-Bl. f. Physiol. 11. 684. 8/1. Referent LÉON FREDERICQ.)

SIEGFRIED.

Max Rubner und Otto Heubner, Die natürliche Ernährung eines Säuglings. Nach gemeinsam mit Bendis, Winternitz und Welpert angestellten Versuchen. Bei einem 5 kg schweren, lediglich an der Brust ernährtem Säuglinge wurden die Einnahmen und sämtliche Ausgaben während einer neuntägigen Versuchsperiode bestimmt. Der Säugling nahm während dieser Zeit infolge der durch die Versuchsanordnung bedingten veränderten Lebensbedingungen nicht an Körpergewicht zu. Die Gesamtausnutzung der Nahrung ist sehr ähnlich der beim Erwachsenen, nur war der N-Verlust im Kote wohl infolge von Verdauungsstörungen größer. Die Kohlensäureausscheidung ist, auf die gleiche Oberfläche berechnet, etwas geringer als beim Erwachsenen, die Wasserdampfausscheidung durch Lungen und Haut, auf 1 kg Lebendgewicht berechnet, etwas größer. Das Kind setzte etwas Stickstoff an und gab etwas Kohlenstoff (Körperfett) ab. Die Aufnahme, in Kalorien ausgedrückt, betrug innerhalb 24 Stunden 379,95, die Ausgabe durch Kot u. Harn 28,17. Es waren also 351,78 Kalorien verbraucht, d. h. vorwiegend in Wärme umgesetzt. Im Durchschnitt von acht Tagen waren täglich 344,1 Kalorien verbraucht. Die Frauenmilch wurde zu 91,6% ausgenutzt, während der günstigste Nutzeffekt für Kuhmilch beim Erwachsenen 89,8% beträgt. (Ztschr. Biolog. 36. 1—55.)

SIEGFRIED.

Max Rubner, Milchnahrung beim Erwachsenen. Die Ausnutzung der Kuhmilch ist keine günstige. Von den in der Milch vorhandenen Spannkraften, durch die Verbrennungswärme ausgedrückt, werden im günstigsten Falle nur 89,8% ausgenutzt, wie durch Bestimmung der Verbrennungswärme der Ausgaben ermittelt wurde. (Z. Biolog. 36. 56—76. Berlin. Hygien. Inst. d. Univ.)

SIEGFRIED.

Fr. Pröscher, Die Beziehungen der Wachstumsgeschwindigkeit des Säuglings zur Zusammensetzung der Milch bei verschiedenen Säugetieren. Vf. hat die Richtigkeit des von BUNGE ausgesprochenen Gesetzes, daß die Wachstumsgeschwindigkeit mit der Zus., der Konzentration der Milch der Tierspezies parallel geht, an einer Reihe von Beispielen geprüft und bestätigt gefunden. Folgende Tabelle giebt die Zus. verschiedener Milchsorten nach früheren Analysen und solchen des Vf.'s an.

Es enthalten 1000 Teile Milch vom:

	Men- schen	Pferd	Esel	Ele- phanten	Kuh	Ziege	Kameel
Casein	18,6	23,3	22,0	29,5	37	26,7	36,7
Albumin	34,8	11,4	15,8	205,8	3	1,8	29
Fett	65,7	61	55,7	73,3	45	41,1	57,8
Zucker	0,3281	1,236	—	—	45	39,5	—
CaO	0,0636	0,125	—	—	1,599	2,104	—
MgO	0,4726	1,309	—	—	0,210	0,363	—
P ₂ O ₅	0,039	0,015	—	—	1,974	3,215	—
Fe ₂ O ₃	0,4377	0,308	—	—	0,0035	0,0148	—
Cl	0,7799	1,045	—	—	1,697	2,038	—
K ₂ O	0,2315	0,139	—	—	1,766	2,345	—
Na ₂ O					1,110	0,523	—

II 1.

23

	Büffel	Schaf	Schwein	Delphin	Hund	Katze	Renntier
Casein	56,5	70,0	68,9	75,7	50,3	31,1	83,7
Albumin					32,5	64,2	15,1
Fett	8,25	104	68,9	437,6	106,1	33,3	170,9
Zucker	47,5	42,2	20,1	—	30,7	49,1	28,1
CaO	—	2,717	—	—	4,530	—	—
MgO	—	0,500	—	—	0,196	—	—
P ₂ O ₅	—	4,123	—	—	4,932	—	—
Fe ₂ O ₃	—	0,037	—	—	0,019	—	—
Cl	—	1,344	—	—	1,626	—	—
K ₂ O	—	1,174	—	—	1,413	—	—
Na ₂ O	—	1,078	—	—	0,806	—	—

Im allgemeinen ist die Milch der im Süden heimischen Tiere arm an Fett und reich an Zucker. Berechnet man aus der Nahrungsaufnahme des Säuglings den Nahrungsbedarf eines erwachsenen 70 kg schweren Mannes, so erhält man für Eiweiß 150,6 g, Kohlehydrate 531,7 g, Fett 281,6 g. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Säugling mehr Eiweiß braucht, als der Erwachsene, weil er wächst. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 285—302. 22/12. [6/7.] 1897. Basel. Lab. v. BUNGE.) SIEGFRIED.

A. Wroblewski, *Eine chemische Notiz zur Schlatter'schen totalen Magenexstirpation*. SCHLATTER hat einer Frau mit Carcinoma ventriculi den Magen vollständig exstirpiert und den Ösophagus mit dem Dünndarme vernäht, so daß die Nahrung aus dem Ösophagus direkt in den Dünndarm eintritt. Die Frau nahm nach der Operation an Körpergewicht zu. Vf. teilt Analysen des Harnes der Frau mit, aus denen hervorgeht, daß die Chlorausscheidung sehr schwankt (zwischen 2,03 u. 8,29 g NaCl täglich) und gegen normal verringert ist, was nach Vf. mit der Anschauung von H. KOEPPE (PFLÜGER's Arch. 62. 12; O. 96. I. 820), daß die Salzs. des Magens nicht aus den Chloriden des Blutes, sondern aus denen des Mageninhaltes entsteht, übereinstimmt. Die Acidität war, auch nach den Mahlzeiten, eine hohe. Die Frau erbrach trotz des Fehlens des Magens bisweilen. Das Erbrochene war stark sauer infolge der Ggw. von Milchs. (Centr.-Bl. f. Physiol. 11. 665—68. 8/1. [22/12. 1897.] Krakau.) SIEGFRIED.

A. Schüle, *Über die Pepsinabsonderung im normalen Magen*. Mittels des Verf. von HAMMERSCHLAG (Internat. klin. Rundsch. 1894. 39) hat Vf. die Pepsinabsonderung im normalen Magen verfolgt. Von dem zu untersuchenden Filtrat der Chymusflüssigkeit werden 3 ccm zusammen mit 10 ccm einer 0,4% Salzs. enthaltenden Albuminlg. im ESBACH'schen Röhrchen 1 Stde. lang bei 37° C. belassen; alsdann wird mit dem ESBACH'schen Reagens bis zur Marke aufgefüllt und nach 24 Stdn. das Eiweiß bestimmt; eine nur mit W. angesetzte Probe wird in gleicher Weise behandelt. Die Differenz des Eiweißgehaltes in beiden Proben giebt die durch den Magensaft peptonisierte Menge Eiweiß an.

Vf. fand nun, daß die Intensität der Pepsinverdauung mit dem Fortgange des Chymifikationsprozesses stetig wächst, genau so, wie dies bei den prozentualen Säurewerten der Fall ist. Auf der Höhe der Probemahlzeit zeigt der Magensaft des Gesunden eine gewisse peptonisierende Kraft, welche zwar individuelle Differenzen erkennen läßt, sich aber doch konstant innerhalb bestimmter Grenzwerte hält (etwa 60—70%). Die Qualität der Ingesta hat auf die Energie der Pepsinabsonderung ebenso wenig einen nennenswerten Einfluß, wie auf die Stärke der Salzsäuresekretion. Die Wirksamkeit des Eiweiß peptonisierenden Enzyms nimmt im Verlaufe des Verdauungsprozesses allmählich zu und bietet auch hierin ein der Salzs. analoges Verhalten dar. (Z. klin. Med. 33. 538—42. Freiburg i/Br.) PROSKAUER.

A. Schüle, *Zur Kenntnis von der Zusammensetzung des normalen Magensaftes*. Vf. beschreibt das Verf., mittels dessen es ihm gelang, einen reinen Magensaft zu erlangen, der frei von Speichel war u. nur etwas Mucin in Flocken enthielt. Die Fl. reagierte sauer u. zeigte die Rkk. auf freie Salzs. Zehn Bestimmungen nach MINTZ ergaben für die gesamte Acidität 37—70%, für die freie HCl 0,09—0,22%. D. wurde nur einmal pyknometrisch bestimmt und stellte sich auf 1,0012. Die peptonisierende Kraft von 3 ccm Saft betrug in drei Proben 50—55% (nach dem Verf. von HAMMER-SCHLAG). Das Sekret invertierte nicht Rohrzucker; die Xanthoproteink. fiel negativ aus, ebenso diejenige auf Albumen und Pepton. (Z. klin. Med. 33. 543—46. Freiburg i/Br.)
PROSKAUER.

Graham Lusk, *Über Phlorhidzindiabetes und über das Verhalten desselben bei Zufuhr verschiedener Zuckerarten und von Leim*. Unter Mithilfe von E. L. Munson, E. A. Lawbaugh und J. M. Heller. Nach subkutaner Einspritzung von 2 g Phlorhidzin beim Kaninchen dauerte die Zuckerausscheidung im Harn zwischen 7 und 20 Stunden an. Bei wiederholter Injektion von Phlorhidzin findet zuerst eine Ausschwemmung des im Körper vorhandenen Zuckers statt, worauf die Zuckerausscheidung sinkt, und das Verhältnis von Traubenzucker zu Stickstoff ziemlich konstant bleibt. Wenn dann Dextrose verfüttert wurde, stieg die Zuckerausscheidung im Harn bei gleichzeitiger Verminderung der Stickstoffausscheidung. Ebenfalls steigerten die Ausscheidung von Dextrose die Verfütterung von Lävulose und Milchezucker. Nach Einführung von Leim mittels Schlundsonde stieg sowohl die Stickstoff-, als auch Dextroseausscheidung. Hieraus wird geschlossen, daß bei der Zers. des Leims im Körper in ziemlich großer Menge Dextrose entsteht. — Phloretin, zugleich mit Dextrose subkutan injiziert, wurde im Unterhautzellgewebe nicht in Phlorhidzin verwandelt und sehr schwer resorbiert. In die Venen eingeführt, rief dagegen Phloretin eine rasch vorübergehende Glykosurie hervor. (Z. Biolog. 36. 82—114. Yale. Univ. Physiol. Lab.)
SIEGFRIED.

M. Cremer, *Chemische und physiologische Studien über das Phlorhidzin und verwandte Körper*. Vf. und RITTER (Z. Biolog. 28. 459; C. 92. II. 659) haben angegeben, daß nach Injektion von Phlorhidzin dieses in größerer Menge im Harn aufgetrete. Diese Angabe wird als irrtümlich zurückgenommen, die für Phlorhidzin angesprochene linksdrehende Substanz besteht nur zum kleineren Teile aus unverändertem Phlorhidzin. Die nach Injektion von Phlorhidzin beobachtete, nach Entfernung des Zuckers übriggelassene Linksdrehung des Harnes würde, auf Phlorhidzin berechnet, ca. 80—125° der eingespritzten Menge betragen. Bei den Verss., über die Natur der linksdrehenden Substanzen Klarheit zu gewinnen, wurden eine Reihe chemischer Beobachtungen über das Phlorhidzin gemacht. — Fällungsmittel des Phlorhidzins aus wässriger Lösung. Außer durch die bekannten Fällungsmittel: Bleiessig, Chlorwasser, Brombromkalium wird Phlorhidzin durch Benzoylchlorid und Natronlauge als amorphe Benzoylverb., deren Leg. in Bzl. rechtsdrehend ist, gefällt. Diazobenzolchlorid scheidet aus einer verd., mit ca. 0,1% Soda alkal. gemachten Leg. von Phlorhidzin sofort einen amorphen, aus h. Bzl. oder Eg. kristallinisch zu gewinnenden Azofarbstoff ab. Er ist vermutlich mit dem kristallinen Prod. identisch, welches durch Vermischen von möglichst konz. alkoh. Legg. von Diazoamidobenzol und Phlorhidzin entsteht. Diazobenzolsulfos. giebt in verd. Leg. nur eine rote Färbung. Phlorhidzin, in Formalin gelöst, giebt auf Zusatz des gleichen Vol. rauchender Salzs. einen gallertartigen Nd. Merkurinitrat, die zur Harnstoffbestimmung nach LIEBIG dienende Leg., fällt Phlorhidzin.

Verhalten des Phlorhidzins und einiger Phenole gegen Quecksilberoxydnitrat. Phloroglucin u. Resorcin geben weiße Ndd., Brenzkatechin zers. sich fast momentan unter B. eines schwarzen Nd., während Hydrochinon längere Zeit

unverändert bleibt. Orcin giebt ebenfalls einen weissen Nd., Phenol und Parakresol fällen nicht. — Neuere Lösungs-, bezw. Auschüttelungsmittel des Phlorhidzins. Das Phlorhidzin ist sl. in Piperazin, Lysidin, Pyridin, Chinolin, Anilin, Toluidin, Phenol, Aceton. Es läßt sich ausschütteln durch Pyridin-Ätherlg. und Essigäther. — Das Chloroform als Fällungsmittel des Phlorhidzins aus einer Reihe von Lösungen. Aus den Lsgg. in Aceton, Pyridin und Essigester läßt sich das Phloridzin durch Chlf. ausfällen und so reinigen. Zur Darstellung des Phlorhidzins aus dem Harne wird dieser mit $\frac{1}{10}$ seines Vol. Pyridin und so viel Ammonsulfat, bis sich ersteres ausscheidet, versetzt, mit Ä. ausgeschüttelt und der Ätherrückstand mit Chlf. gefällt. In 24 Stunden krystallisiert das Phlorhidzin aus. (Z. Biolog. 35. 115—27. München. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Analytische Chemie.

H. G. Söderbaum, *Über das Acetylen als quantitatives Reagens* (II. Mitteilung, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 902; C. 97. I. 1072). Auch zur *Trennung des Cu vom Cd und vom As* läßt sich das *Acetylen* mit Vorteil verwenden. — Leitet man in das mit konz. schwefliger S. und darauf mit NH_3 versetzte und dann auf dem Wasserbade bis fast zum Verschwinden der blauen Farbe der Fl. erwärmte Gemisch von Cu- und Cd-Salzen, Acetylen ein, so fällt nur das Cu aus, das man, wie früher angegeben, als CuO zur Wägung bringt; das Cd wird im Filtrat am besten, nach Entfernung des SO_2 , elektrolytisch bestimmt. — Um das Cu durch C_2H_2 völlig quantitativ vom As scheiden zu können, muß letzteres an K oder Na, nicht aber an NH_3 , gebunden sein. — Um völlig reines Acetylen zu erhalten, leitet man das Gas zunächst durch Pb-Acetat, dann (nach BERGÉ und REYCHLER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 219; C. 97. I. 632) durch angesäuerte HgCl_2 -Lsg., welch' letztere den Phosphorwasserstoff entfernt, der im übrigen die Resultate nicht merklich beeinflusst, da er in starker Verdünnung sich mit Cu-Salzen nur sehr langsam umsetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3014—17. 10/1. [Dezember 1897.] Gothenburg.) STELZNER.

F. Winkler, *Der Nachweis freier Salzsäure im Mageninhalt mittels α -Naphtol*. Mit Hilfe der IHL-MOLISCH'schen Celluloseerk. läßt sich freie Salzs. (bis 0,04%) nachweisen. Einige Körnchen Dextrose werden auf einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen einer alkoh. 5%/ig. α -Naphtollsg. übergossen u. nach Zusatz einer geringen Menge der zu untersuchenden Fl. abgedampft. Bei Ggw. freier Salzs. tritt eine Blauviolettfröbung ein. Dieselbe Rk. geben Schwefels. und Phosphors., nicht aber Milchs. und Essigs. (Centr.-Bl. f. innere Med. 18. 39; Centr.-Bl. f. Physiol. 11. 685. 8/1. Ref. A. AUERBACH.) SIEGFRIED.

Harry Brearley, *Die Bestimmung des Kupfers in Gegenwart von anderen Elementen*. Es wurde geprüft, inwieweit die Ggw. anderer Metalle einen störenden Einfluß auf die Bestimmung des Kupfers durch Titration der Lsg. mit Cyankalium ausübt. Bei den Verss. wurde die Lsg. entweder durch Ammoniak oder durch Natriumcarbonat alkal. gemacht. Als Endrk. diente die Jodsilbertröbung, welche Vf. früher (Chem. News 76. 189; C. 97. II. 1038) beschrieben hat. Keinen störenden Einfluß übt: Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Fe, Sn, Mo, As, Sb, Pb und U in ammoniakal. Lsg., Ca, Ba, Sr, Mg, Cd, Chroms., Sn, Mo, As, Sb, Bi, Pb und U in Natriumcarbonatlsg. Größere Abweichungen wurden in beiden Fällen verursacht durch Merkuro- u. Merkurisalze. Zn, Cd, Mn, Cr verursachten in ammoniakalischer Lsg. stärkere Fehler als in Natriumcarbonatlsg. Der störende Einfluß des Zinks kann durch Zusatz von Natriumpyrophosphat vermieden werden. Es werden die Methoden besprochen, durch die man den Einfluß von Al, Fe und Mn auf die Titration mög-

licht gering machen kann. (Chem. News 76. 291—93; 303—4. 17/12.—24/12. 1897.)
Sheffield.)

BODLÄNDER.

H. Euler, *Zur jodometrischen Bestimmung des Molybdäns*. Vf. wendet sich gegen F. A. GOOCH, welcher (Journ. Americ. Chem. Soc. [4] 3. 237; C. 97. I. 721) behauptet hatte, daß die günstigen Resultate, welche FRIEDHEIM und EULER bei der von ihnen angegebenen Methode der jodometrischen Bestimmung des Molybdäns erhalten hatten, zum Teil auf Rechenfehlern beruhten, indem er auf seine Inaugural-Dissertation verweist (Berlin 1895), in welcher die Brauchbarkeit der Methode eingehend erwiesen wird. Die scheinbar falsch berechneten Zahlen beziehen sich auf ein Präparat, welches nicht den normalen Mo-Gehalt besaß, ein Umstand, der versehentlich bei der Drucklegung der betreffenden Tabelle nicht erwähnt wurde. (Z. anorg. Ch. 15. 454—55. 31/12. [18/10.] 1897.)

MEYER.

Richard Kissling, *Beiträge zur Chemie des Tabaks*. Vf. hat seit dem Jahre 1881 eine Reihe von Untersuchungsergebnissen publiziert, welche eine zusammenhängende Arbeit auf dem Gebiete der Chemie des Tabaks darstellen. Die vorliegende Publikation bildet die Fortsetzung dieser Arbeit. — 1. Die Wasserbestimmung in Tabaken und das hygroskopische Verhalten derselben. Vf. befolgt neuerdings folgendes Verf.: Die in Untersuchung zu nehmende Probe wird zunächst in einer durch Schwefels. trocken gehaltenen Atmosphäre so lange gelassen, bis sie sich ohne Schwierigkeit durch Zerstampfen, bezw. Zerreiben in ein grobes Pulver überführen läßt. Von diesem groben Pulver trocknet man alsdann etwa 1 g ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefels. bis zur Gewichtskonstanz, was sich meist schon innerhalb 24 Stdn. erreichen läßt. Zur Bestimmung des hygroskopischen Verhaltens wird das zur Wasserbestimmung verwendete, auf Uhrgläschen befindliche Tabakpulver an einem staubfreien Orte der Einw. der 50—60% relative Feuchtigkeit besitzenden Luft überlassen. Vf.'s Verss. zeigten, daß das hygroskopische Verhalten der verschiedenen Tabake ziemlich gleichartig ist, und daß die Wasseraufnahme sehr energisch vor sich geht. Auch bei ganzen Blättern geht die Wasseraufnahme sehr energisch vor sich.

2. Die Bestimmung des Gehaltes der Tabake an nicht flüchtigen organischen Säuren. Vf. giebt zunächst eine genaue Beschreibung der Bestimmungsweise der Äpfel- u. Citronensäure in Tabaken nach dem Verf. von TH. SCHLÖSSING sen., an dem er auszusetzen hat, daß es zu umständlich und keineswegs zuverlässig sei. Vf. hält ein quantitatives Arbeiten mit Bleiessig als Reagens und den Bleisalzen der Citronen- und Äpfelsäure als gewichtsanalytisch zu bestimmenden Reaktionsprodd. bei der Neigung derselben zur B. basischer Verbb. einerseits u. der Löslichkeit des Bleicitrats in verd. Essigs. andererseits jedenfalls für mißlich. Seine Verss. über die Trennung und Gewichtsbestimmung der Äpfel- und Citronensäure mittels der Bariumsalze ergaben befriedigende Resultate, welche Vf. veranlassen, folgende konventionelle Methode vorzuschlagen: 10 g groben Tabakpulvers, dessen Wassergehalt etwa 4% beträgt, werden in einer Porzellanschale mit 10 g verd. Schwefels. sorgfältig imprägniert. Die anzuwendende Schwefelsäuremenge wird nach einer besonders auszuführenden Alkalinitätsbestimmung bemessen unter Zufügung eines geringen 10—20% der berechneten Menge betragenden Überschusses. Sodann mischt man 10 g oder so viel Bimssteinpulver hinzu, daß ein ziemlich trockenes Pulver entsteht, welch letzteres in eine Fließpapierhölse gefüllt u. 20 Stdn. mit Ä. extrahiert wird. Der dann noch im Tabak verbleibende Rest beträgt immer nur einige (bis 3) Prozent der extrahierten Säuremenge. Die Ausschüttelung der organischen SS. aus dem Ä. wird in der Weise ausgeführt, daß man die Ätherlsg. auf 100 ccm bringt und sie im cylindrischen graduierten Scheidetrichter mit 100 ccm ätherhaltigem W.'s ausschüttelt. Die wss. Lsg. läßt man in einen zweiten Scheidetrichter fließen, bringt

in den ersten wieder 100 ccm ätherhaltigen W.'s, in den zweiten 100 ccm Ä. und schüttelt abermals beide Legg. aus. Beide wss. Legg. werden dann vereinigt u. nach dem Hinzufügen des zum Auswaschen des zweiten Scheidetrichters verwendeten W.'s auf 250 ccm gebracht. 25 ccm dieser Leg. dienen nach Verjagung des Ä. zur Bestimmung ihres Gehaltes an Äpfel- und Citronens. Die im ersten Scheidetrichter enthaltene Ätherlag. wird noch einmal mit ätherhaltigem W. ausgeschüttelt und der Säuregehalt der wss. Leg. durch Titration mit Barytwasser bestimmt. Beträgt derselbe mehr als 2%, der in die ersten 250 ccm übergegangenen Säuremenge, so wird noch eine 4. Ausschüttelung vorgenommen. Nach der Titration des Gemisches beider SS. mit Barytw. filtriert man das bei niedriger Temperatur (möglichst nahe 0°) ausgeschiedene Bariumcitrat unter Abkühlung des Filters ab, wäscht mit ca. 20 ccm k. W. und dann mit 50 ccm Ätheralkohol nach und fällt das Malat mit Ätheralkohol. (Chem.-Ztg. 22. 1—4. 1/1.) HAEFCKE.

Eduard Späth, *Der Nachweis künstlicher Färbung in Würsten* (vergl. Pharm. Centr.-H. 37. 743; C. 96. II. 1137). Vf. fand, daß man aus gefärbten Würsten mittels h. Natriumsalicylatlg. gewisse Farbstoffe, wie Karmin u. Teerfarbstoffe, leicht extrahieren kann. (Pharm. Centr.-H. 38. 884—87. 30/12. 1897. Erlangen.) V. SODEN.

Fritz Günther, *Über die Ammoniakprobe des Cocainum hydrochloricum nach MacLagan*. Nach dieser Probe, welche übrigens von der Pharmacopoea nicht aufgenommen worden ist, werden 0,06 g Cocainhydrochlorid in 60 g W. gel. und mit zwei Tropfen 10%iger Ammoniakfl. versetzt. Liegt sehr reines Cocain vor, so erfolgt (Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab) in $\frac{1}{4}$ Stde. reichliche Krystallausscheidung. Bei weniger reinem Cocain bleibt die Leg. klar oder zeigt nur ganz geringe Ausscheidung, während bei Ggw. von mehr wie 4% sogen. amorphen Alkaloid im Cocain eine milchige Trübung der Leg. auftritt. Die Prüfung dieser Probe ergab, daß dieselbe von Zufällen abhängig und unzuverlässig ist. Auch ist es unbekannt, welche Verunreinigungen mit der Rk. nachgewiesen werden sollen. (Pharm. Centr.-H. 39. 1—3. 6/1.) V. SODEN.

L. Vaudin, *Beurteilung der Frische der Milch mittels Indigolösung*. Es ist bekannt, daß eine mit einigen Tropfen Indigolsg. schwach blau gefärbte Milch nach einiger Zeit entfärbt wird. Diese Erscheinung ist nach DUCLAUX auf die Thätigkeit von Bakterien zurückzuführen. Gekochte Milch zeigt sie nicht. Je reiner u. frischer nun eine Milch ist, desto längere Zeit vergeht, bis die durch Indigo hervorgerufene Färbung wieder verschwindet, welche Erscheinung zur Beurteilung der Güte einer Milch verwendet werden kann. Eine gute, mit Indigo gefärbte Milch wird unter 15° erst nach 12, bei 15—20° nach ca. 8, bei 20 u. mehr Grad nach ca. 4 Stdn. entfärbt. Eine auf dieser Prüfungsmethode basierte Milchprüfung würde die Landwirte veranlassen, auf größere Reinlichkeit bei der Milchgewinnung etc. zu achten. (Rép. de Pharm. 1897. 538; Pharm. Centr.-H. 39. 15. 6/1.) V. SODEN.

P. Schröder, *Untersuchung von Rhabarberwein und Rhabarberextrakt*. 1. Rhabarberwein (Tinct. Rhei vinos). 10 g Tinktur werden mit 100 g W. verd. und mit 8 g einer 10%ig. Bleiacetatlg. gefällt. Der Nd. enthält die Rheumgerbs., Rheuma. und Phäoretin an Pb gebunden, die gelbe Leg. Chrysophan und Chrysophana. Um letztere aus dem Nd. völlig zu entfernen, wird derselbe zuerst mit W., dann mit A. ausgekocht. Die alkoh. und zur Trockne eingedampfte Auskochung wird mit h. W. behandelt und k. filtriert. Dieses Filtrat wird mit der ersten wss. Auskochung des Nd. und mit dem Filtrat der Pb-Fällung vereinigt (ca. 350 g Fl.), und so lange mit 1,5 g mit HCl gewaschener Tierkohle geschüttelt, bis alles entfärbt ist, u. Chrysophan und Chrysophana. sich auf der Kohle niedergeschlagen haben. Die abfiltrierte, mit

k. W. gut ausgewaschene Kohle wird zuletzt zweimal mit je 25 g sd. A., dem je 25 Tropfen Salmiakgeist zugesetzt waren, extrahiert u. mit 15 g sd. A. nachgewaschen. Die alkoh. und zur Trockne verdampften Filtrate werden wieder in A. gel., filtriert, abgedampft u. bei 80° getrocknet. Der so ermittelte Gehalt an Chrysophan u. Chrysophans. betrug 0,14%. — Zur Bestimmung der Rheumgerbs. und Rheums. wird der mit W. u. A. ausgekochte Bleind. mit k. W. gewaschen und mit H₂S zerlegt. Die bräunliche Leg. der SS. wird eingedampft, der Rückstand in 15 g A. gel., filtriert, wieder verdampft und bei 80° getrocknet. Der durchschnittliche Gehalt an Rheums. und Rheumgerbs. (inkl. Gerbstoff aus den Pommeranzenschalen des Weines) betrug 0,46%. — Die Rhabarberweinproben zeigten D. 1,06—1,067.

Rhabarberextrakt. 1 g Extrakt, bei 80° getrocknet und verrieben, wird mit 100 g W. gekocht u. mit 10 g Bleiacetatlg. gefällt. Alles weitere wie oben. Gehalt an Chrysophan und Chrysophansäure 2,16%, an Rheums. und Rheumgerbs. 13,48%. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 7. 488—90. [2/12.* 1897.] Berlin.) v. SODEN.

G. Denigès, *Ergänzende Bemerkung zur neuen Bestimmungsmethode des Caseins in der Milch*. Die Bestimmung des Caseins auf cyanometrischem Wege (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 862; C. 96. II. 515; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 1116; C. 96. II. 935; Rev. intern. falsific. 10. 78; C. 97. II. 232) bietet bei kalkreicheren Fl. gewisse Schwierigkeiten, da in diesem Falle beim definitiven Titrieren nach dem Alkalisieren mit NH₃ ein flockiger Nd. entsteht, welcher ein wenig gelüßtes Auge verhindern kann, die das Ende der Rk. kennzeichnende Trübung zu erkennen. In der an zweiter Stelle zitierten Arbeit hat Vf. bereits ein Mittel angegeben, um in klarer Fl. zu operieren, jedoch sind hiermit einige Umständlichkeiten verbunden; daher verfährt Vf. jetzt folgendermaßen: 1. Versetzen von 25 ccm Milch in einem mit 200 ccm Marke versehenen Kolben mit 5 ccm einer kaltgesättigten Ammoniumoxalatlg., 20 ccm einer $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumquecksilberjodidlsg. (13,55 g HgCl₂ und 36 g KJ im Liter W.), 2 ccm Essigs., Auffüllen mit dest. W. bis zur Marke u. Filtrieren, indem man die erstabfließenden Anteile in den Kolben zurückgießt. — 2. 100 ccm des klaren Filtrates werden in ein $\frac{1}{2}$ l fassendes Gefäß gebracht, das man auf eine schwarze Unterlage setzt und vorher mit 10 ccm Kaliumcyanidlg. (äquivalent einer $\frac{1}{10}$ N.-Höllensteinlg.) und 12—15 ccm Ammoniak besichtigt hat. — 3. Man fügt tropfenweise zu dieser Mischung unter Umschütteln $\frac{1}{10}$ N.-Höllensteinlg. hinzu, bis dauernde Trübung entstanden ist. Die verbrauchte Menge Silberlg. sei q ccm. — 4. In einem zweiten Gefäße werden 10 ccm der gleichen Kaliumcyanidlg., 12 bis 15 ccm Ammoniak, 10 ccm Kaliumquecksilberjodid u. 100 ccm W. mit Höllensteinlg. bis zur bleibenden Trübung titriert. Gebraucht waren z. B. c ccm. — 5. Aus der gefundenen Differenz bei beiden Titrierungen ($q-c$), ausgedrückt in $\frac{1}{10}$ ccm, läßt sich mittels einer vom Vf. entworfenen Tabelle der Caseingehalt berechnen. So entsprechen 0,2 ccm Differenz 1,75‰ Casein, 0,3 ccm = 2,5‰, 0,4 ccm = 3‰, 0,5 ccm = 3,75‰, 0,6 ccm = 4,5‰ Casein u. s. f. Um auch ohne Tabelle annähernd genau die Berechnung auszuführen, giebt Vf. folgende Formeln. Liegt ($q-c$) zwischen 0,9—2,4 ccm, so beträgt der Caseingehalt ‰ $x = (q-c)-2$; liegt die Differenz zwischen 2,5—3,2 ccm, so ist $x = 1,25 (q-c)-8$; beträgt $q-c$ über 3,3 ccm, so gilt die Gleichung $x = 2(q-c)-33$; da, wo eine höhere Differenz als 3,7 ccm gefunden wird, soll man die Milch mit dem gleichen Vol. W. verdünnen. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 9—12. 8/1.) PROSKAUER.

Otto Folin. *Eine Vereinfachung der Hopkins'schen Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Harn*. An Stelle von Ammonchlorid nimmt Vf. Ammoniumcarbonat oder -acetat zur Ausfällung der Harns. Der Nd. kann dann direkt in H₂SO₄ gel. und mit Kaliumpermanganat titriert werden. Diese Titrierung wird nicht durch die Ggw. von Xanthin und Hypoxanthin, aber durch die von Guanin beeinflusst.

(Ztschr. physiol. Ch. **24**. 224—45. 22/12. [11/10.] 1897. Berlin. Chem. Lab. des pathol. Inst.) SIEGFRIED.

Adolf Ott, *Über die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten.* (Schluß. v. S. 277.) VII. Best. der flüchtigen Säure im Bier durch Destillation im Wasserdampfstrom. Bei dem zur Zeit allgemein gebräuchlichen LANDMANN'schen Verf. zur Bestimmung der Essigs. im Biere ist man sich dessen sehr wohl bewußt, daß beim Abdestillieren des vierfachen Volums der angewandten Biermenge nicht alle Essigs. in das Destillat übergeht. Vf. prüfte nun eingehend, ob, wie allgemein angenommen wird, auf diese Weise nur wenig S. in dem behandelten Bier zurückbleibt. Er fand, daß bei keinem der von ihm untersuchten normalen Biere das Destillat mehr als gegen 0,3 ccm N.-Alkali erforderte, wenn das vierfache Volum abdestilliert wurde. Beim Abdestillieren des zehnfachen Volums betrug die Alkalimenge zwischen 0,3 und 0,4 ccm N.-Alkali. Wenn man bei normalen oder sauren Bieren die bei Destillation des vierfachen Volums übergehende Essigsäuremenge mit der bei Destillation des zehnfachen Volums vergleicht, so findet man, daß die erstere nur ca. 80%, oder weniger von der letzteren beträgt. Dasselbe tritt ein, wenn man ein Gemisch von W. und Essigs. oder irgend ein Gemisch, das Essigs. enthält, im Wasserdampfstrom destilliert. Vf. fing die Destillate von 100 zu 100 oder 50 zu 50 ccm getrennt auf und titrierte sie getrennt. Es ergab sich, daß die in den einzelnen Destillaten enthaltenen Essigsäuremengen unter sich annähernd eine geometrische Reihe bilden, so daß man also, wenn man das erste und zweite Glied dieser Reihe kennt, die folgenden Glieder, sowie auch die Summe aller Glieder daraus berechnen kann. Bei Herstellung dieser beiden Destillate 1 und 2 muß selbstverständlich in ganz gleicher Weise verfahren werden. Es tritt allerdings, wenn man die Destillation fortsetzt, in der Regel eine gewisse Erhöhung der Quotienten zwischen den Essigsäuremengen der einzelnen Destillate ein, welche jedoch die Brauchbarkeit der Methode nicht beeinträchtigt. Eine starke Erhöhung der Quotienten tritt namentlich dann ein, wenn das Bier neben freier Essigs. auch ein essigsäures Salz enthält, also bei Bieren, denen ein Neutralisationsmittel zugefügt worden war. Durch das im Bier enthaltene Monokaliumphosphat wird hier während der Destillation das essigsäure Salz ganz allmählich zers. u. Essigsäure frei gemacht. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Essigs. nach Vf.'s Methode muß man in diesem Falle selbstverständlich das Bier unter Zusatz von etwas N.-Schwefels. oder reiner Phosphors. destillieren. (Z. ges. Brauw. **20**. 682—85. München.) HAEFCKE.

A. J. Swaving, *Über die praktische Verwendung des Refraktometers für die Butteruntersuchung.* Für Mischbutter (Butter mit Surrogat) entstehen bei der Bestimmung der Sättigungszahl u. der Refraktometerzahl Schwierigkeiten, welche dazu zwingen, eine dritte Methode heranzuziehen, nämlich das Verf. mit dem Polarisationsmikroskop, mit Hilfe dessen man auf die Anwesenheit von fremden krystallinischen Fetten schließen kann. Reine Butter mit normaler Sättigungszahl und Margarine werden jede für sich mit Hilfe des Refraktometers in einfachster und schnellster Weise erkannt. Ist Naturbutter gemischt mit den Pflanzenölen: Leinöl, Rüböl, Sesamöl, Cottonöl, Erdnußöl oder Olivenöl, so wird die Refraktometerzahl hoch, die Sättigungszahl aber niedrig ausfallen. Dasselbe wird eintreten bei einer Mischung von Naturbutter mit Pferdefett, Schweinefett u. Hundefett. Mischungen von Naturbutter mit Kakaobutter, Coprabutter, Rinderfett, Schaffett oder Kälberfett werden Refraktometerzahlen geben, welche die Beanstandung der Proben verhindern könnten. (Landw. Ver.-Stat. **49**. 341—47. Goes [Niederl.]. Reichsland. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Technische Chemie.

Titus Ulke, *Die Verarbeitung des Elektrolyten in amerikanischen Kupferwerken.*

Bei der Kupferraffination auf elektrolytischem Wege reichert sich der Elektrolyt nach mehr monatlichem Gebrauche mit Verunreinigungen an, welche aus dem Anodenkupfer stammen u. sich zum Teil bei nicht rechtzeitiger Entfernung auf der Kathode niederschlagen u. das Kupfer für manche Zwecke unbrauchbar machen. Außerdem findet eine fortwährende Konzentration des Elektrolyten statt, welche dadurch verursacht wird, daß infolge der chemischen Einw. der sauren Fl. mehr Kupfer in Leg. geht, als elektrolytisch auf der Kathode niedergeschlagen wird, u. ferner dadurch, daß die erwärmte Lauge fortwährend W. verdunsten läßt.

Diese Umstände machen eine gänzliche oder teilweise Reinigung des Elektrolyten notwendig, in der Weise, daß man die Lauge von den Hauptverunreinigungen: Arsen, Antimon u. überschüssigem Eisen befreit u. sie dann wieder benutzt, oder indem man einen Teil der Lauge, welchen man durch frischen Elektrolyt ersetzt, auf Kupfervitriol u. andere Verbb. verarbeitet. Vf. bespricht zunächst im Anschluß an BORCHER'S Metallurgie die chemischen Rkk., welche bei dem Kupferraffinierungsprozeß auftreten, insbesondere das Schicksal der Verunreinigungen, soweit man von demselben genaue Kenntnis hat, u. macht dann Mitteilungen über die verschiedenen Methoden der Verarbeitung der Elektrolyten, wie sie auf amerikanischen Kupferwerken üblich sind.

In der Kupferhütte zu Baltimore wird periodisch etwa $\frac{1}{2}$ der Hauptlg. abgezogen u. auf Kupfervitriol verarbeitet. Dieser Teil wird durch eine frische Leg. ersetzt. Man hält so den Gehalt des Elektrolyten an Verunreinigungen in zulässigen Grenzen.

Auf der Balbachhütte zu Newark wird ein Teil der Lauge auf Cu-, Fe- u. Ni-Sulfat verarbeitet. Aus der Mutterlauge gewinnt man noch arsenige S. u. Schwefelsäure. — Methoden, die auf der direkten Gewinnung von Kupfer aus den unreinen Elektrolyten durch Cementation oder Fällung mit Fe beruhen, ergaben keine guten Erfolge. — Von der Voraussetzung ausgehend, daß die Hauptmenge der das Kathodenkupfer unter Umständen verunreinigenden Metalle mechanisch abgelagert werde, legt man in dem elektrolytischen Werke zu Perth Amboy besonderen Wert auf eine rasche u. gründliche Klärung des Elektrolyten. Dieselbe soll durch Einblasen von Druckluft in die Lauge erzielt werden. Zur Gewinnung von Kupfervitriol aus der unreinen Lauge wird letzter dort mit Kupferabfällen gekocht, um die S. abzustumpfen. Nach dem Auskrystallisieren des Kupfervitriols wird aus der Mutterlauge mittels Eisens der Rest des Kupfers u. das Arsen gefällt. Letzteres findet zur Herstellung von As-Verbb. Verwendung.

In der Chicagoer Kupferraffinerie wird die Mutterlauge von der CuSO_4 -Krystallisation eingedampft. Hierbei scheiden sich der Rest des CuSO_4 zusammen mit arseniger S. aus, welche durch Extraktion mit W. isoliert wird. Die Endlauge wird auf Schwefels. verarbeitet.

Von denjenigen Methoden, welche bezwecken, den Elektrolyten direkt durch Wegschaffung der Verunreinigungen rein zu erhalten, seien folgende erwähnt: Enthält die Leg. sehr viel Arsen, so kann es nach Versuchen der Chicagoer Hütte zweckmäßig sein, das Anodenkupfer mit Zinn zu legieren. Letzteres reduziert arsensaures Cu zu arsenigsaurem und soll mit diesem eine unl. Verb. eingehen, wodurch die Fällung auf der Kathode verhindert werden soll.

Einer der besten Prozesse der Laugenreinigung besteht in der Behandlung der Lauge in besonderen Elektrolysierzellen, worin die Verunreinigungen auf Kupferkathoden gegenüber Bleianoden ausgefällt werden, mittels eines Stromes, der nicht stark genug ist, um aus der Leg. Eisen niederschlagen. Die von den Verun-

reinigungen befreite Lsg. wird durch Zusätze von W. u. CuSO_4 auf Normalzus. gebracht u. weiter benutzt, bis sie sich mit Eisensalzen gesättigt hat. In diesem Fall wird sie schließlich auf CuSO_4 verarbeitet. Der Metallschlamm der Reinigungszellen enthält 40–60% Cu u. wird in einer Konverterbirne oder in einem Raffinierungssofen aufgearbeitet. (Z. f. Elektrochemie 4. 309–13. 5/1.) MEYER.

Edmund O. v. Lippmann, *Über einige seltene Aschenbestandteile aus Zuckerfabrikaschlempekohle*. In Schlammrückständen, welche man bei Vers., die Schlempekohle einer Melassenentzuckerungsfabrik zu raffinieren, erhielt, wurden aufgefunden: Li 0,03, Ti etwa 0,12, Mn 0,243% des Trockenrückstandes. — TRUCHOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 78. 1022; C. 74. 313) hat angegeben, daß die Asche von Rüben 0,01% Li enthält, aber FOCKE (Der Naturforscher 1872. 307) u. GRANDEAU (Ann. Chim. Phys. [3] 67. 216) behaupteten, daß Zuckerrüben niemals Li enthalten. — Das Verhalten von Ti in verschiedenen Pflanzenaschen hat bereits WAIT (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 402; C. 96. I. 1106) beobachtet. — Über die Verbreitung des Mn in den Pflanzen und Enzymen haben BALLAND (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 429; C. 97. II. 906), GUERIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 311; C. 97. II. 897), sowie BERTRAND und VILLERS (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1132; 124. 1032. 1349. 1355; C. 96. II. 93; 97. II. 47. 177) neuerdings Mitteilungen gemacht. — Vf. erinnert ferner daran, daß HASELHOFF und WEISKE (Landw. Jahrb. 22. 851; 23. 119; Z. Biolog. 31. 421; C. 94. I. 53. 780), sowie TRIMBLE (Chem.-Ztg. 21. Rep. 157) in Pflanzenaschen Sr nachgewiesen und gezeigt haben, daß dieses Element teilweise das Ca zu vertreten vermag. Er selbst fand in Rüben, die mit strontianhaltigem Kalk gedüngt worden waren, in 1000 Tln. 0,206 Tle. Strontian, während der Kalkgehalt in der Regel 0,4–0,5 Tle. beträgt. — Heu von Rotklee, das auf verwitterten Strontianrückständen gewachsen war, enthielt in 1000 Tln. sogar 13,2 Tle. Strontian, während der normale Kalkgehalt 20–24 Tle. ist. Dieses Sr-reiche Futter wurde von Tieren ohne Schaden gefressen. Auch für die Menschen ist die Berührung mit Sr im allgemeinen nicht nachteilig; nur bei Personen, die eine konstitutionelle Neigung zu Ekzemen haben (vgl. WODA, Dissert.; C. 95. II. 453), kann es heftig juckende Ausschläge hervorrufen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3037–39. 10/1. [15/12. 1897.] Halle a. S.) STELZNER.

Ednard Urbain, *Einwirkung der schwefligen Säure auf reine Zuckerlösungen und auf solche, wie sie im Fabrikbetrieb vorkommen*. Vf.'s Verss. erstreckten sich auf verd. und konz. reine Zuckerlsgg. bei gewöhnlicher Luft und bei Luftleere. Dabei wurde gefunden, daß die Sulfitation reiner Zuckerlsgg. bei Zutritt von Luft eine B. von Schwefels. zur Folge hat, wenn die Temperatur mehr als 52–55° beträgt. Bei Luftleere findet eine Inversion sicher erst über 80° statt. Besondere Verss., welche die Zeitdauer berücksichtigten, ergaben, daß sich die Einw. der Zeitdauer namentlich bei Lsgg., bei welchen die Sulfitation bei gewöhnlicher Luft ausgeführt wurde, bemerklich machte. Zur Prüfung der Einw. von schwefliger S. auf industrielle Lsgg. wurden nach der Campagne Säfte verwendet, welche von konservierten Rüben stammten. Dieselben werden mit der doppelten Saturation behandelt u. der Dünnsaft in der Luftleere eingedampft. Die Verss. zeigten, daß die Inversion bei den Sirupen der Betriebssäfte viel weniger zu fürchten ist, als man glauben sollte. Bei Temperaturen unter 90° konnte keine Inversion nachgewiesen werden. In einem weiteren Kapitel beschäftigt sich Vf. mit der Einw. von SO_2 auf Milchezucker, Einw. auf die Farbstoffe, auf die Viskosität, u. endlich mit der Frage, ob SO_2 dadurch reinigend wirkt, daß sie den an org. SS. gebundenen Kalk fällt. (Bull. de l'assoc. des chimistes 15. 97. N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 40. 4–10. 5/1.) HAEFCKER.

A. Stift, *Über die Rolle der Pentosane in der Rohzuckerfabrikation*. Vorläufige Mitteilung. In den vom Vf. mit KOMERS gemeinschaftlich veröffentlichten Unterss.

(Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 26. 627; C. 97. II. 644) war der Schlusssatz aufgestellt, daß die Pentosane im Verlaufe der Reinigung des Rübensaftes zum größten Teil aus demselben verschwinden. Ob die Pentosane aber hierbei zers. oder aber wenigstens zum Teil in einer Verb. mit dem Kalk im Saturationsschlamm niedergeschlagen werden, blieb noch eine offene Frage. Vf. hat seine Unterss. wieder aufgenommen und sich dabei nicht nur auf die Unters. der frischen Schnitte, des Dicksaftes, der Füllmasse und des Grünsirups beschränkt, sondern auch die verschiedenen Stationen der Saftreinigung, also die Säfte der ersten, zweiten u. dritten Saturation mit den dazu gehörigen Schlammproben analysiert. Die mit diesen Prodd. nur einer Fabrik angestellten Unterss. haben die früheren Ergebnisse bestätigt. Auffallend war aber, daß die Schlammprobe der ersten Saturation nur ganz geringe Mengen von Pentosanen enthielt, und daß im Schlamm der zweiten Saturation überhaupt nur Spuren dieser Körper nachgewiesen werden konnten. Nach diesen Ergebnissen wäre nun der Gedanke naheliegend, daß die Pentosane, entgegen der früher vom Vf. ausgesprochenen Ansicht, durch die gewöhnliche Saftreinigung zers. werden, da sonst wenigstens die Schlammprobe der ersten Saturation größere Mengen dieser Körper hätte enthalten müssen. Die Frage scheint aber nach anderer Richtung hin ihre teilweise Aufklärung zu finden. Die ausgelaugten Schnitte enthalten nämlich eine nicht unbeträchtliche Menge an Pentosanen, so daß es scheint, als ob diese Körper bei der Diffusion ein weit geringeres Diffusionsvermögen, als die Saccharose u. die verschiedenen Nichtzuckerstoffe besitzen u. daher sich auch wieder zu einem nicht unbeträchtlichen Teile in den ausgelaugten Schnitten vorfinden. Die Pentosane gelangen demnach wahrscheinlich nur zum geringen Teil in den Saft und unterliegen hier einer teilweisen Zers. mit Kalk, während die Hauptmasse überhaupt in den ausgelaugten Schnitten zurückbleibt. Ob aber auch während der Saftreinigung die Zers. der Pentosane eine bedeutende ist, läßt Vf. noch unentschieden, nachdem er früher gefunden hatte, daß diese Verbh. im Rohzucker ersten Prod. einen Hauptanteil des organischen Nichtzucker ausmachen. Vielleicht entgeht der geringere Anteil der Pentosane, der aus den Rüben in den Diffusionsaft übergeht, der Zers. durch den Kalk und findet sich dann im geschleuderten Rohzucker u. auch im Grünsirup vor. Ausführliche Mitteilungen darüber folgen. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 26. 1018—19. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centralver. f. Rübenzuckerind.) PROSKAUER.

A. Stift, *Über die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd zur Klärung von Zuckerlösungen für Polarisationszwecke.* H. HERRIGER (Centr.-Bl. f. Zuckerind. d. Welt 5. 544; Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 26. 428) hat Unterss. über das Verhalten von H_2O_2 zu verschiedenen Prodd. der Rohzuckerfabrikation mitgeteilt und hierbei die Brauchbarkeit desselben zur Klärung besonders dunkler Dicksäfte und insbesondere der Abläufe hervorgehoben. Mittels H_2O_2 läßt sich nach HERRIGER das ganze Normalgewicht eines Ablaufes zur Untera. bringen; 8—10 ccm einer 30%ig. H_2O_2 -Lsg. genügen, um nach Zusatz von einigen Tropfen Bleiacetatlg. ein gut polarisierbares Filtrat zu erhalten.

Vf. hat die Verss. HERRIGER's nachgeprüft u. hierzu zwei Präparate von H_2O_2 -Lsg. von 3,05 u. 3,11% Gehalt an H_2O_2 verwendet, die nur geringe Mengen freie S. (0,2 u. 0,4 ccm N.-Lauge für 10 ccm Lsg. entsprechend) enthielten. Benutzt wurden dunkle Nachprodd. u. Melassen, u. die Entfärbung mittels des STAMMER'schen Farbensaßes bestimmt. Vf. erhielt in keinem Falle ein befriedigendes Resultat; die gewöhnliche Klärung mit Bleiessig u. Alaun lieferte durchweg hellere Filtrate, als bei Verwendung von H_2O_2 , wozu noch die Erscheinung kam, daß mit steigenden Mengen des letzteren die Filtrate in geradezu eklatanter Weise dunkler wurden. Ferner war in einigen Fällen eine derartig starke Gasentw. zu beobachten, daß ein genaues Einstellen zur Marke schwierig wurde. Die mit H_2O_2 versetzten Zuckersäfte filtrierten

schliesslich langsamer, als die in üblicher Weise geklärten. Daher kann Vf. dieses Klärmittel für Polarisationszwecke nicht empfehlen. Die geringe Haltbarkeit des Präparates würde zudem eine Gehaltsbestimmung von Zeit zu Zeit nötig machen u. die Konservierung durch Zusatz von freier S. erfordern; die Menge derselben spielt dann eine gewichtige Rolle, die auf keinem Fall unberücksichtigt bleiben dürfte. (Öterr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 26. 1020—23. Chem. techn. Vers.-Stat. d. Centralver. f. Rüb.-Zuckerind.)

PROSKAUER.

F. Rothenbach, *Ein stark sauer schmeckendes Getränk der Eingeborenen Südafrikas (Pombe oder Kaffernbier.)* SAARE berichtete (91. I. 515) über ein aus Dari, der Negerhirse, bereitetes Getränk der Wilden Afrikas. Vf. untersuchte eine andere, aus dem Orangefreistaat stammende Probe dieses Prod. Die Analyse ergab 90,97% Fl. und 9,03% feste Bestandteile. Im Trockenrückstand waren enthalten: 5,54% Asche; Saccharimeter-Anzeige des Filtrates = 20,5% Bllg.; S. im Filtrat = 4,0% Säuregrade, dann 5% flüchtige S. (Essigs.); Alkohol im Filtrat = 4,0 Vol.-%. Schizosaccharomyceten wurden nicht wahrgenommen in dem Bier; neben der ellipsoidartigen Hefe entwickelte sich in der mit steriler Würze aufgefrieschten Pombe ein sehr kleiner Kahmpilz. Die Gärungserreger entstammen jedenfalls der Kaffernhirse. Vf. isolierte von derselben die ellipsoidartige Saaz-Hefe, Kahlmhefen und einen Saccharomyces vom Typus FROHBERG; ferner Milchsäurebakterien, Penicillium und Furisporium. Essigs. bildende Spaltpilze fanden sich auf dem Dari nicht. (Wechschr. Brauerei 1897. 477; Z. ges. Brauw. 20. 687—88. [Referent H. WILL.] HAEFCKE.

W. Stahl, *Über Gewinnung von zinkhaltigen Farbstoffen und Blancfix bei Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände.* Vf. hat früher die Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände besprochen (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 53. I; C. 94. I. 359) u. schon damals darauf hingewiesen, daß die dabei gewonnenen zinkhaltigen Extraktionslaugen am vorteilhaftesten zur Herstellung zinkhaltiger Farbstoffe Verwendung finden würden. Es wird nunmehr der zu diesem Zweck einzuschlagende Weg angegeben. — Die geklärten, von Schlamm befreiten Laugen werden mit Zinkabfällen versetzt und erwärmt, wobei Au, Ag, Cu, Pb, Cd etc. gefällt werden. Die Lauge wird abgelassen und noch einmal mit wenig Schwefelnatriumlg. versetzt, um den Rest der fremden Metalle als Sulfide abzuscheiden. Hierbei geht auch etwas Zink mit in den Nd., kann aber aus diesem wiedergewonnen werden. Zur Entfernung von Eisen und Mangan wird schliesslich die Lauge zur Oxydation des Eisens warm mit Chlorkalk versetzt, dann mit Soda schwach übersättigt u. durch weiteren Zusatz von Chlorkalk und Erwärmen Mn u. Fe u. etwas Zn gefällt. Durch Filtration erhält man einerseits eine gereinigte, zinkhaltige Lauge, welche für Darst. von Zinkweiss, Zinksulfid, Lithopone u. Blancfix bester Qualität geeignet ist, sowie andererseits einen zinkhaltigen Rückstand, der nach dem Auswaschen und Glühen an Zinkwerke abgegeben werden kann. Vf. beschreibt nun im einzelnen die Darst. von Zinkweiss, Zinksulfid, Lithopone u. Blancfix aus der nach obigem Verf. gereinigten Zinklauge. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 57. 1—4. 7/1. Burgörner bei Hettstädt.)

MEYER.

Edgar Odenheimer, *Reinigungsmasse für Acetylenlengas.* Eine von Marseille in den Handel gebrachte Reinigungsm. für Acetylenlengas bestand im wesentlichen aus Sägespänen mit Eisenoxyd und Eisenabfällen, war also nichts anderes als die gewöhnliche LAMING'sche Leuchtgasreinigungsmasse. Dieselbe verhindert zwar das Rufen der Acetylenflamme, beseitigt aber den giftigen Phosphorwasserstoff nicht. Nach LUNGE und CEDERNCREUTZ geschieht dies durch Überleiten des Gases über Chlorkalk, der mit W. zu Klumpen geformt ist, während ein zweites mit Kalk beschicktes Gefäß die mitgerissenen Chlorverbb. zurückhält. (Chem.-Ztg. 22. 21. 12/1.)

POSNER.

Bibliographie.

- Boleg, F.**, Neuerungen und Verbesserungen in der Aufarbeitung von Rohterpentin und Harz. Nebst Beschreibung u. Grundriss einer zeitgemäßen, mustergültigen Harzproduktenfabrikanlage. Leipzig 1897. gr. 4. 25 SS. mit 4 Abbildungen. Mark 3.
- Cohn, F.**, Die Pflanze. Vorträge aus dem Gebiete der Botanik. 2., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Breslau 1897. gr. 8 mit zahlreichen Holzschnitten. — Lieferung 12 u. 13: SS. XI u. 385—574 (von Band II). Mark 3,50.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 496 und 585 SS. mit zahlreichen Holzschnitten. Mark 20.
- Rudolph, H.**, Die Konstitution der Materie und der Zusammenhang zwischen ponderabler und imponderabler Materie. Berlin 1898. gr. 8. 33 SS. mit 3 Holzschnitten. Mark 1.
- Schmeisser, K.**, Die Goldfelder Australiens. Unter Mitwirkung von K. VOGELSANG. Berlin 1897. Lex. 8 mit zahlreichen Tabellen, 13 Karten und 25 Abbildungen. Mark 10.
- Sidersky, D.**, Les Constantes physico-chimiques. (Densité, changement d'état physique, viscosité et capillarité, réfraction, calorimétrie et dilatation, photométrie.) Paris 1897. 8. 207 pg. av. 57 figures. Mark 2,20.
- Vogel, H. W.**, Handbuch der Photographie. Enthaltend die photographische Chemie, Optik, Praxis und Kunstlehre. 4., gänzlich umgearbeitete, verbesserte und vermehrte Auflage. (4 Teile.) Teil III: Die photographische Praxis. Abteilung 1. Berlin 1897. gr. 8. X und 310 SS. mit 207 Abbildungen. Mark 8.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Farbstoffe. Farberwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verf. zur Darstellung von Rhodaminäthylamid. Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf ein Tetraäthylrhodamin gelangt man zu einem Prod., das sich mit sekundären aliphatischen Basen zu wertvollen Farbstoffen vom Charakter der Rhodamine umsetzt; man wird sie als Amide aufzufassen haben, die den Estern der Rhodamine entsprechen. Die neuen Farbstoffe sind in Wasser mit violetter Farbe und roter Fluoreszenz l. Durch kohlensaure Alkalien werden sie unverändert gel. Freie Alkalien führen in der Wärme eine Spaltung in das Amin und Rhodamin herbei. (Patentbl. 18. 801. DRP. 94237. 14/11. 96.)

Farberwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung safraninartiger Farbstoffe. Durch Kondensation der einseitig alkylierten Safranine mit ungesättigten Aldehyden und Ketonen oder deren Generatoren und nachfolgende Oxydation oder mit der Kondensation kombinierte Oxydation gelangt man zu neuen wertvollen blauen bis grauen Farbstoffen. Die nicht alkylierten Safranine liefern, denselben Rkk. unterworfen, keine verwertbaren Reaktionsprodukte. (Patentbl. 18. 819. DRP. 94238. 26/2. 97.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung beizenfärbender stickstoffhaltiger Farbstoffe der Naphtalinreihe. Das α_1 - β_1 - α_2 - α_3 -Tetraoxynaphtalin, die Leukoverb. des Naphtazarins, läßt sich leicht mit aromatischen Aminen und deren Substitutionsprodd. kondensieren in der Weise, daß an Stelle von Hydroxylgruppen Aminreste eintreten. Die so erhaltenen Prodd. sind Leukoverbb. von Farbkörpern, in welche sie leicht durch oxydierende Agenzien übergeführt werden können. Durch Sulfurierung entstehen aus diesen blaue bis grünblaue Wollfarbstoffe. (Patentbl. 18. 819. DRP. 94395. 15/9. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines blauen Beizenfarbstoffs aus Dinitroanthrachrysondisulfosäure. Wenn man die Dinitroanthrachrysondisulfos. mit Zinkstaub und konz. Schwefels. bei einer Temperatur von 50 bis 80° behandelt, so entsteht die Hexaoxyanthrachinondisulfos. der Patentschrift 75 490 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. Ref. 838. C. 94. II. 608). (Patentbl. 18. 820. DRP. 94397. 1/11. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Farbstoffs durch Reduktion der Dinitroanthrachrysondisulfosäure. Wenn die Dinitroanthrachrysondisulfos. mit Ferroacetat, Ferrooxalat oder ähnlich wirkenden Reduktionsmitteln in schwach saurer oder neutraler Lsg. behandelt wird, entsteht ein Farbstoff, dessen saure Färbung durch nachträgliche Nüancierung mit Fluorchrombeize ein reines Violett giebt, und der sich auch chemisch durch einen geringeren Stickstoffgehalt von der Diamidoanthrachrysondisulfos. des Hauptpatents unterscheidet. (Patentbl. 18. 820. DRP. 94399. 12/3. 97. Zus.-Pat. zu 73684. 2/4. 93; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. Ref. 442 u. C. 94. I. 1136.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines blauen Thiazinfarbstoffs. p-Amidodimethylanilinthiosulfos. bildet mit Dinitro- α -naphtolsulfos. (Naphtolgelb S) leicht in der Wärme einen blauen Thiazinfarbstoff. Bei der Farbstoffbildung bleibt die Sulfogruppe des Naphtolgelb S intakt, es resultiert ein Farbstoff, dessen Alkalisalze im W. beim Erwärmen ll. sind. Der Farbstoff eignet sich besonders zum Färben von Wolle in saurem Bade. Die Anfärbungen zeigen einen bedeutenden Grad von Echtheit. (Patentbl. 18. 820. DRP. 94502. 30/7. 96.)

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, Verfahren zur Darstellung alkaliechter blaugrüner Farbstoffe der Malachitgrünreihe. Die Einführung einer Nitrogruppe in die die von der Benzaldehyd-o-sulfos. derivierenden Farbstoffe wird, statt durch Nitrieren ihrer Leukoverbb., in der Weise bewirkt, dass man eine Nitrobenzaldehyd-o-sulfos. mit alkylierten, aromatischen Aminen oder deren Sulfos. kondensiert und die entstandenen Leukosulfos. durch Oxydation in die Farbstoffe überführt. (Patentbl. 18. 820. DRP. 94504. 30/2. 97. Zus.-Patent 93701 19/1. 97. Vergl. C. 97. II. 1128.)

Geo. H. Weiss, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen aus Carbonyl-m-diamidosalicylsäure. Die Carbonyl-m-diamidosalicyls., die sich aus der Amidonitrosalicyls. von Babcock (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1345) vom F. 220° durch Einw. von Phosgen und nachfolgende Reduktion erhalten lässt, vereinigt sich in Form ihrer Diazoverb. mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen, die auf chromgebeizte Wolle ziehen. Durch Paarung mit α -Naphtylamin, Weiterdiazotieren und Kuppeln mit Naphtol-, Dioxynaphtalin- und Amidonaphtolmono- und disulfosäuren erhält man insbesondere wertvolle schwarze Farbstoffe. Tief dunkel-schwarze Farbstoffe erhält man bei Verwendung von Dioxynaphtalinmonosulfos. G oder Amidonaphtolmonosulfos. G. (Patentbl. 18. 790. DRP. 94634. 4/3. 96.)

Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy, Mannheim, Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mittels m-Phenyl-, bezw. Toluylenoxaminsäure. Während im allgemeinen die Dis- und Polyazofarbstoffe aus m-Mononitrobenzidin und dessen Homologen im Gegensatz zu denjenigen aus Benzidin und seinen Homologen nur wenig Affinität zur Baumwollfaser besitzen, hat sich im Verfolg der Arbeiten mit Phenyl- und -Toluylenoxaminsäure herausgestellt, dass die Affinität zur Baumwollfaser der aus m-Mononitrobenzidin und m-Mononitrotolidin erhältlichen Farbstoffe wieder erheblich zunimmt, wenn man die Nitrobasen zunächst mit 1 Mol. m-Phenyl-, bezw. m-Toluylenoxamins. und 1 Mol. einer Amido- oder Phenolsulfos. vereinigt und den so erhaltenen gemischten Disazokörper nach dem Weiterdiazotieren mit 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols oder deren Sulfo- oder Carbons. kuppelt. Die so erhaltenen Farbstoffe zeigen gegenüber den nicht nitrierten gleichkonstruierten Farbstoffen noch erheblich erhöhte Licht- und Waschechtheit; sie lassen sich ferner auf Wolle direkt und auch auf mit Chrom vorgebeizter Wolle fixieren; besonders sind letztere Färbungen wegen ihrer ganz hervorragenden Walkechtheit wertvoll. Einige der Farbstoffe zeigen die technisch wertvolle Eigenschaft, Gewebe aus Wolle und Baumwolle mit fast gleicher Nüance und Stärke anzufärben, so dass

sie sich als Halbwollfarbstoffe verwenden lassen. (Patentbl. 18. 820. DRP. 94635. 31/3. 97. Zus.-Pat. zu 86791. 1/9. 94; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 571 u. C. 96. II. 648.)

Gespinnstfaser-Papier. **Sydney Shorter** und **Samuel Stanbridge**, London, *Maschine zur Abscheidung und Bearbeitung von Pflanzenfasern.* (Patentbl. 18. 821. DRP. 94529. 26/11. 95.)

Gottlieb Heerbrandt, Raguhn i. Anh., *Metalltruch mit verstärkter Lauffläche für Papier-Maschinen.* (Patentbl. 18. 825. DRP. 94069. 1/11. 96.)

Emil Pohl, Jülich, Rheinland, *Kalander für stark gefeuchtete Papiere.* Zum Zweck des nur einmaligen Durchganges des Papiers und zur Vermeidung von Blasenb. sind an den Seiten der Kalanderwalzen Trockencylinder und Spannwalzen angeordnet. Die Papierbahn kann unmittelbar auf dem Umfang der Trockencylinder oder in einem Abstand von letzterem herumgeführt werden. (Patentbl. 18. 806. DRP. 94232. 31/5. 96.)

Appretieren, Färben, Drucken. **Gottfried Glasmachers**, Essen a. d. Ruhr, *Schulwandtafel.* Eine Holzfilzplatte ist auf beiden Seiten mittels Wasserglas unter Anwendung von Druck mit Lederpappe überzogen. Letztere ist mit h. Leinöl überstrichen und darauf mit einer Schicht von Japanlack und Kieselguhr versehen. Die so hergestellte Tafel wird in die Nuten eines Holzrahmens, welche zuvor mit einer Masse aus Kieselguhr und Leim ausgegossen sind, getrieben. (Patentbl. 18. 828. DRP. 94618. 29/10. 96.)

Paul Wolff, Berlin, *Verfahren zum Ätzen von Azofarben mittels Zinnchlorür und Rhodanverbindungen.* Man entwickelt auf der Faser Azofarben aus diazotiertem p-Nitranilin, β -Naphthylamin, Dianisidin oder p-Nitro-o-phenetidin einerseits und β -Naphтол andererseits und druckt eine Ätze auf, welche neben Zinnchlorür und einer geeigneten Verdickung eine Rhodanverb. enthält, so daß sich Zinnrhodanür bildet, und dämpft nach dem Aufdruck kurze Zeit. Hierbei reduziert das Zinnrhodanür die unl. Azofarben sehr leicht und ruft dadurch ein vortreffliches Weiß hervor, ohne wie das Zinnchlorür die Faser anzugreifen. (Patentbl. 18. 816. DRP. 94174. 4/10. 96.)

Samuel Holt Sharp, und **Lucien Marcan**, Leeds, Grafsch. York, England, *Schablone zum Bemustern von Stoffbahnen.* (Patentbl. 18. 816. DRP. 94517. 17/6. 96.)

Nahrungsmittel. **Felix Hübner**, Liegnitz, *Viehfutterdämpfer mit kippbarem Kochgefäß.* (Patentbl. 18. 794. DRP. 94116. 22/3. 96.)

Niels Georg Sörensen, Stockholm, *Ein aus einer antiseptischen, im Flaschenhals eingeschlossenen Flüssigkeit bestehender Flaschenverschluss.* Der Flaschenhals besteht aus zwei oder mehreren in einen Flaschenhals in verschiedenen Abständen angeordneten Pfropfen, zwischen welchen sich eine antiseptische Flüssigkeit befindet. (Patentbl. 18. 794. DRP. 94510. 9/6. 96.)

Alexander Theodor Pfeiff, Kopenhagen, *Apparat zum Pasteurisieren von Milch und dergl.* (Patentbl. 18. 775. DRP. 94294. 16/4. 96.)

Gärungsgewerbe. **Heinrich Krug**, Sauer Schwabenheim bei Oberingelheim a. Rh., *Spülvorrichtung für Hohlgefäße, welche durch das Spülwasser in Bewegung versetzt wird.* (Patentbl. 18. 783. DRP. 94392. 16/1. 97.)

Carl Pieper, Berlin, *Vorrichtung zum Entschalen von Maische.* (Patentbl. 18. 816. DRP. 93791. 29/3. 96.)

Stefan Frum Nachf., Budapest, *Vorrichtung zur Behandlung von Flüssigkeiten mittels Elektrizität.* (Patentbl. 18. 816. DRP. 94490. 6/1. 97. — Zus.-Pat. zu 86650. 5/4. 95; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. Ref. 710.)

Zucker. Georg Kafner, Münster i. W., Verf. zum Auswaschen von Bleisaccharat mit alkalihaltiger Waschflüssigkeit. Um beim Auswaschen von breiförmigen Bleisaccharat die Schwierigkeit der Verstopfung der Filterpressen und das Auftreten von Pilzvegetationen zu umgehen, wird das Bleisaccharat unter Anwendung der Osmose oder Dialyse in Gefäßen, deren Wände aus porösen Membranen oder Pergamentpapier bestehen, durch W. ausgewaschen, welchem ein kaustisches Alkali oder Erdalkali zugesetzt ist, welches alle Gärungserreger vernichtet. (Patentbl. 18. 782. DRP. 94 128. 24/10. 96.)

Woldemar Greiner, Braunschweig. Heizvorrichtung für Vakuum-Kochapparate und Verdampfer. Die Heizrohre sind, im Grundriss betrachtet, nach der Form einer Evolvente gekrümmt. Dies bezweckt einerseits eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Rohre und damit eine gute Ausnutzung der zum Verdampfen dienenden Wärme und anderseits eine möglichst weitgehende Kongruenz der Formen der Rohre und damit eine leichte Herstellung der Rohre. Der Verlauf der Rohre in der senkrechten Fläche ist ein zum Zweck der Ableitung des Kondensw. nach unten gerichtet, im übrigen jedoch beliebiger. (Patentbl. 18. 814. DRP. 94 177. 17/3. 97.)

Franz Tschernitschek, Trautenau in Böhmen, Vorrichtung an Kandispotten. An zwei einander gegenüberstehende schräge Wände der Kandispotte werden treppenartig gewellte Platten mit Öffnungen zum Einlegen von Drahtstäben gestellt, an welchem statt der bisher üblichen Fäden der Kandiszucker krystallisiert. Die Drahtstäbe werden nach Abbrechen des Zuckers aufs neue benutzt. (Patentbl. 18. 782. DRP. 94 178. 14/4. 97.)

Sprengstoffe, Blitzlicht. Ludwig Kelbetz, Wiener Neustadt, Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen aus Ammoniaksalpeter und Seifen. Kohlenstoff- und wasserstoffreiche organische Substanzen geben mit Ammoniaksalpeter gemischt brennende Sprengstoffe. Als solche organische Stoffe haben sich die Fettkörper gut bewährt, doch haften ihnen immer noch gewisse Nachteile an; sie sind beispielsweise schwer zur Detonation zu bringen. Diese Nachteile lassen sich vermeiden, wenn man statt der Fette fettsaure Salze wie Natron-, Kalk- oder Zinkseife verwendet. Man rechnet auf 100 Teile Ammoniumnitrat bis zu 10 Teilen Seife. Noch entzündlicher wird der Sprengstoff, wenn man ihm einige Proz. Kohle zusetzt. (Patentbl. 18. 781. DRP. 94 408. 13/6. 96.)

Oscar Fredrik Carlson, Stockholm, Sprengstoff aus Ammoniumperchlorat und brennbaren Stoffen. Ammoniumperchlorat wird mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Zucker, Stärke, Cellulose, fetten Ölen, KW-stoffen, Nitroverbb. u. s. w. gemischt. Der erhaltene Sprengstoff soll in seinen Wirkungen dem Dynamit ähnlich und wie dieser nur durch starke Impulse zur Explosion zu bringen sein. Zur Herabsetzung der Brisanz kann, wie bei anderen Sprengstoffen üblich, Vaseline zugesetzt werden. (Patentbl. 18. 812. DRP. 94 516. 23/9. 96.)

William Bruns, Chicago, Blitzlichtapparat mit verstellbarem Flammenträger. An einem Ständer sind senkrecht verschiebbare Arme mit Lagerstellen zur Aufnahme des Magnesiumpulvers angebracht, die den einen Leiter eines elektrischen Stromkreises bilden. Den anderen Leiter bilden isolierte, längs der Arme laufenden Drähte, deren Isolierschicht an den Zündstellen weggekratzt ist. Das stromliefernde Element wird zweckmäßig unten am Stativ als Gegengewicht angebracht. (Patentbl. 18. 776. DRP. 94 511. 10/3. 96.)

Photographie. Hans Lüttke, Hamburg-Uhlenhorst, Goldtonbad aus der mittels Äthylendiamin in Goldsalzlösungen gebildeten organischen Goldverbindung. Das Goldtonbad besteht aus einer rhodanalkal. Lsg. des durch Äthylendiamin in Goldsalzlggn. entstehenden Nd. (Patentbl. 18. 777. DRP. 94 515. 17/2. 97.)

Apparate.

Gustav Müller, Thermometer mit Kompensierung der thermischen Nachwirkung.

Die thermische Nachwirkung an Thermometern ist durch Einführung der Jenaer Gläser 16^{III} und 59^{III} gegenüber den aus Thüringer Gläsern hergestellten Thermometern schon um ein ganz Bedeutendes vermindert worden; jedoch bei hohen Temperaturen nimmt die thermische Nachwirkung ziemlich bedeutend zu, so daß bei exakten Wärmemessungen eine Korrektur nie versäumt werden darf. Nach den Unters. von SCHOTT kann diese thermische Änderung durch Benutzung zweier Gläser an einem und demselben Thermometergefäß zum allergrößten Teile kompensiert werden. Das von dem Glaswerk Jena speziell für diesen Zweck geschmolzene Glas 335^{III} hat folgende Zus.:

K ₂ O	Na ₂ O	MgO	B ₂ O ₃	M ₂ O ₃
9,0	8,5	5,0	7,0	3,0%
Mn ₂ O ₃	As ₂ O ₃	SiO ₂		
0,1	0,3	67,1%;		

dasselbe wird in Stiftform, wie nebenstehende Skizze zeigt, in das aus Jenaer Glas 16^{III} von der Zus.:

K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	M ₂ O ₃	ZnO	SiO ₂
7,0	14,0	2,0	2,5	7,0	67,5%

bestehende Thermometergefäß eingeschmolzen. Beide Gläser besitzen ziemlich gleiche Ausdehnungskoeffizienten, so daß ein Herausspringen des Stiftes nicht zu befürchten ist. Aus den durch HOFFMANN veröffentlichten Beobachtungen ergab sich, daß das



Fig. 21.

Einige Beobachtungen mit diesen neuen Thermometern mögen hier folgen:

Nr.	Das Thermometer wieder erwärmt auf	Zeitdauer in Minuten	Eispunkte gleich nach dem Erhitzen
2	100	50	— 0,01
3	100	50	— 0,01
4	200	40	— 0,02
6	200	40	— 0,01
7	280	60	— 0,01
8	280	40	— 0,02
9	300	60	— 0,030
10	320	60	— 0,015
14	320	60	— 0,020

Verhältnis von Gefäß zu Kompensationsstift 1: $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{9}$, das günstigste ist. Der Herstellung des letzteren mit dem aus Berechnung abgeleiteten, kubischen Inhalt stellten sich zuerst viele Schwierigkeiten entgegen. Wegen der Kleinheit des Stiftes war dieser nicht in erforderlicher Präzision in das Gefäß zu schmelzen, so daß das Volum größer oder geringer wurde. Durch Innehaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln ist diese Schwierigkeit überwunden worden.

Die Eispunkte nach 4, 6 u. 14 Tagen nochmals nachgesehen, zeigten dieselben Werte. — Die neuen Kompensationsthermometer werden in des Vf's glastechnischem Institute angefertigt. (Z. ang. Ch. 1898. 29. Ilmenau in Thür., im Jan.) ARENDT.

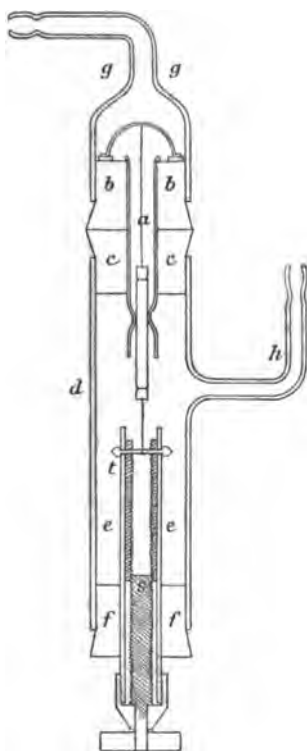


Fig. 22.

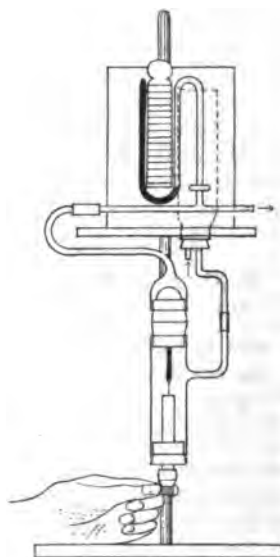


Fig. 23.

Albert Moye, Luftdruckregulator für Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. Bei der Dest. unter vermindertem Druck geschah die Druckregulierung bisher meist durch eine oder zwei hinter einander geschaltete Glashähne, durch die man einen schwachen Luftstrom einführte. Eine Druckregulierung war auf diesem Wege schwer erreichbar. — Leicht und schnell gestattet folgender App. die feinste Einstellung (Fig. 22). Die an einer Stelle verengte Glasröhre *a* ist durch einen elastischen Gummifaden derart luftdicht verschlossen, daß letzterer bei Dehnung durch Zug leicht Luft durchströmen läßt. *a* ist durch die Gummistopfen *b* und *c* hindurchgeführt u. mittels Stopfen *c* in das weite Glasrohr *d* eingesetzt. *d* ist am anderen Ende durch Gummistopfen *f* verschlossen, der in seiner Bohrung das Messingrohr *e* trägt. Das luftdicht verschlossene Rohr *e* enthält die feststehende Schraube *s*, die eine bewegliche Mutter von gleicher Länge verschieben kann. Letztere

wird geführt durch Stift *t*, der sich in zwei geraden Längsschlitzten von *e* bewegt. Der Gummifaden ist an *t* durch eine Schnur befestigt, wird andererseits durch einen Bügel über dem Stopfen *b* festgehalten u. kann nun durch die Schraube *S* gespannt werden. Der Anschluß an den Destillierapp. wird durch den Glashelm *g* vermittelt und durch das seitlich angeschm. Glasrohr *h* die äußere Luft zugelassen. — Man befestigt den Luftdruckregulator passend an einem Stativ unter dem Manometer, wie Fig. 23 zeigt. Die einströmende Luft kann durch ein Wattefilter von Staub befreit werden. Bezugsquelle: C. DESAGA, Heidelberg. (Z. Angew. Ch. 1898. 3—4. 4/1.)

HEFELMANN.

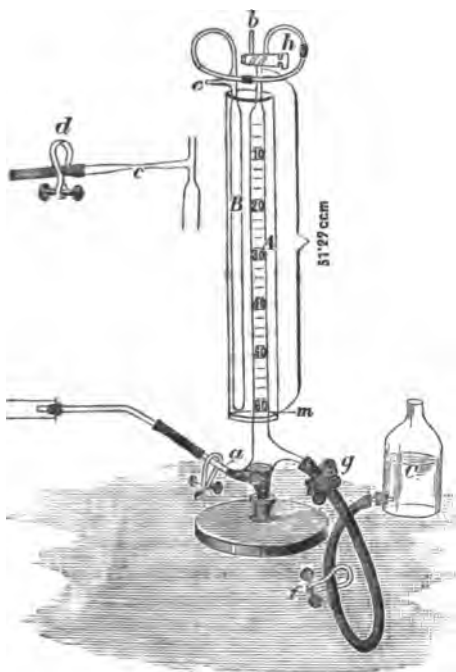


Fig. 24.



Fig. 25.

Otto Bleier, *Eine neue Methode der absoluten Gasmessung (Messen des reduzierten Gasvolums.)* (VII. Abhandlung über gasometrische Apparate.) Während die kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2733; C. 93. I. 161) vom Vf. angegebenen Methoden der Gasmessung nur die relative Volumbestimmung ermöglichen, gestattet die in Fig. 24 wiedergegebene Vorrichtung eine *absolute Quantitätsermittelung der Gase*, d. h. die direkte Ablesung des auf einen Normalzustand reduzierten Gasvolums, ja sogar des Gewichtes des betreffenden Gases, ohne Beobachtung von Temperatur u. Luftdruck. Einen dem gleichen Zweck dienenden App. hat bereits LUNGE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 3157; C. 93. II. 1057) konstruiert; der vom Vf. vorgeschlagene, einfacher ausgeführte ist in der Form, in welcher ihn die Abbildung zeigt, speziell für die *N-Bestimmung in der organischen Elementaranalyse* hergerichtet; er gestattet die direkte Ablesung des entwickelten N in Zehnteln von Milligrammen. Der App. läßt sich jedoch mit Leichtigkeit auch für andere Zwecke der Gasanalyse, z. B. die *Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer*, geeignet machen; es ist hierzu nur nötig, die Gasmeßröhre *A* noch in Kubikcentimeter einzuteilen. Ferner muß man stets berück-

sichtigen, daß der Normalzustand des App. 18° und 760 mm ist, daß man also nötigen Falles auf 0° und 760 mm zu reduzieren hat. — Beschreibung des App. Die Meßröhre *A* und die Kompensationsröhre *B* sind von einem gemeinsamen Wassermantel umgeben; durch *a* tritt der aus dem Verbrennungsröhr kommende N ein; durch den zweiten, etwas höher gelegenen Ansatz wird die Kommunikation mit der 40%ige KOH enthaltenden Flasche *C* vermittelt. Das obere Ende der Meßröhre wird von dem Zweiweghahn *h* gebildet, der einerseits die Verbindung von *A* mit der äußeren Luft mittels *b* und andererseits mit einer gebogenen Kapillare herstellt, die zum Kompensator führt und als Differentialmanometer dient. In der Kapillare befindet sich ein Flüssigkeitstropfen (Hg, KOH, mit Azobenzol gefärbtes Petroleum oder dergl.), der durch seine verschiedene Stellung Druckdifferenzen zwischen der Meßröhre und dem Kompensator anzeigt. Das Röhrchen ist in seinem wagerechten Teile, wo sich der Tropfen befindet, relativ weit, in seinen aufsteigenden Zweigen dagegen sehr stark verengt; infolge der hierdurch bewirkten, vergrößerten Reibung der Fl. an den Röhrchenwänden läßt sich das Hinausspritzen des Tropfens beim Vorhandensein größerer Druckdifferenzen oder beim zu schnellen Öffnen des Hahnes vermeiden. — Von *h* bis *m* faßt die in 60 Tle. mit Unterteilung in $\frac{1}{2}$ geteilte Meßröhre genau 51,27 ccm, d. h. dasjenige Vol., welches nach RAYLEIGH 60 mg trockner N bei 18° und 760 mm einnehmen. — Der Kompensator *B* enthält, außer einigen Tropfen 40%iger KOH, ein Vol. Luft, welches bei 18° einen Druck von 760 mm Hg ausüben würde. Man bestimmt dasselbe wie folgt: Man schließt in *A* ein beliebiges, möglichst großes Vol. Luft ein, beobachtet genau Temperatur und Luftdruck u. berechnet sich, mit Hilfe bekannter Formeln, denjenigen Raum, welchen diese, mit dem Dampf 40%iger KOH gesättigte Luft, bei 18° und 760 mm im trockenen Zustand einnehmen würde; darauf bringt man die Luft in *A* mit Hilfe der Druckflasche *C* genau auf dieses Vol. Durch das Röhrchen *c*, das anfangs wie aus der Nebenfigur ersichtlich hergerichtet ist, läßt man nun so viel Luft in *B* eintreten, daß in dem Kompensator u. der Meßröhre, wie man mit Hilfe des Differentialmanometers konstatiert, genau derselbe Druck herrscht, dann schließt man den Quetschhahn *d* und schmilzt bei *c* ab. Bestimmt man nun noch die Ruhelage, welche der Tropfen im Differentialmanometer einnimmt, indem man (am besten mehrmals) in *A* ein beliebiges Gasvolum eintreten läßt und dann dasselbe auf den Normalzustand bringt, so kann der Kompensator unverändert für eine beliebige Zahl von Bestimmungen dienen.

Die Anwendung des obigen Prinzips in Verbindung mit dem vom Vf. l. c. beschriebenen zwischenkligen Meßgefäß *A* zeigt Fig. 25. [Das erwähnte Meßgefäß muß, was aus der Fig. auf S. 2759 des Originals (Fig. 11. C. 98. I. 162) versehentlich nicht ersichtlich gemacht wurde, unterhalb der untersten Marke des einen Schenkels noch eine kleine Erweiterung besitzen.] Der neue App., der berufen sein soll, LUNGE's Gasvolumeter, sowie die App. von PETTERSSON (Z. anal. Ch. 25. 479; C. 87. 22), PETTERSSON u. PALMQVIST (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2129; C. 87. 1364) und von DREHSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 3242; C. 89. I. 142) zu ersetzen, besteht aus folgenden Hauptteilen: *D* ist das Gefäß, in welchem das zu messende Gas entwickelt wird, *O* das gemeinsame Druckgefäß, welches gestattet mit Hilfe der Klemmschrauben *d*, *e*, *f* und der Quetschhähne *g*, *i*, *k*, in *A* und dem Kompensator *B* jeden gewünschten Druck herzustellen; *h* ist ein Dreiweghahn, der die Kommunikation von *A* mit der Zuleitungsröhre *a* oder dem Differentialmanometer ermöglicht. — An einer H₂O₂-Analyse erläutert Vf. eingehend die Benutzung seiner App., u. ferner zeigt er noch die Verwendung desselben bei relativen Gasmessungen, wie sie bei der eigentlichen Gasanalyse in Betracht kommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3123—31. 10/1. [Dezember. 1897]. Wien.)

STELZNER.

Rudolf Jahoda, Über einen neuen Apparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten mit Chloroform. Die Verwendung von Extraktionsapp. an Stelle des Ausschüttelns im Scheidetrichter hat unzweifelhafte Vorteile, zumal da, wo es sich um quantitative Abscheidungen handelt. Zahlreiche Unterss. von Salipyrinproben, welche die quantitative Abscheidung des Antipyrins durch Chloroform erforderten, veranlassten den Vf., einen Extraktionsapp. für spezifisch schwere Fl. zu konstruieren, der in Fig. 26 abgebildet ist. Beim Gebrauche wird zunächst bei *A* Chlf. eingegossen, bis dasselbe durch das aufsteigende Kapillarrohr in ein bei *B* angefügtes Kölbchen abfließt; dann gießt man auf das Chlf. die zu extrahierende Leg., bis der Stand der beiden Flüssigkeitsniveaux nugefähr wie der hier angedeutete ist. Jetzt wird bei *A* ein Kühler aufgesetzt und das Chlf. im Kölbchen zum Sieden erhitzt. Die Chloroformdämpfe nehmen den Weg durch das weite Rohr *B* in den Kühler, tropfen von dort kontinuierlich ab u. durchstreichen die wss. Schicht, wobei die zu lösende Substanz aufgenommen wird, um sich unten anzusammeln und durch das enge Überlaufrohr wieder ins Kölbchen zu gelangen. Dieses Rohr ist ziemlich eng gewählt, damit das Chlf. durch Kapillarattraktion hoch gehoben wird, wodurch bezüglich der Höhe der wss. Schicht ein größerer Spielraum geboten ist. Der App. funktioniert recht gut; bei Verss. mit 0,3 g Antipyrin konnte Vf. schon nach 20 Minuten die vollständige Extraktion konstatieren. — Bei der *Untersuchung von Salipyrin* kann man nach der Abscheidung des Antipyrins aus der alkal. Leg. diese ansäuern, um unmittelbar darauf die Salicyls. in gleicher Weise abzuscheiden. (Z. Österr. Apoth.-V. 51. 889.)

ARENDT.

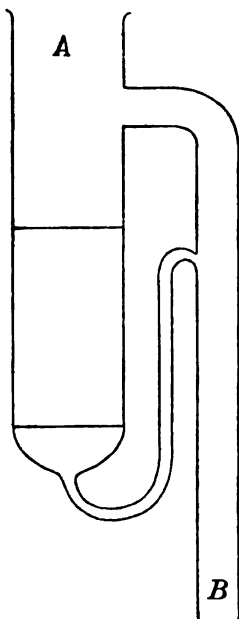


Fig. 26.

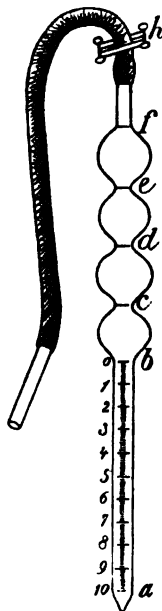


Fig. 27.

Otto Bleier, Eine neue Messpipette. Die Pipette gestattet, Flüssigkeitsmengen bis auf 0,05 ccm genau abzumessen. Sie faßt zwischen den Marken *a*, *b*, *c*, *d*, *e* u. *f* je 10 ccm. Die Einschnürungen haben die gleiche Weite, wie der graduierte TL. Klemmschraube *h* (Fig. 27) reguliert den Ablauf der Flüssigkeitsmenge. Bei Quantitäten

unter 10ccm saugt man die Fl. bis *b* an, bei solchen von 10—20ccm wird bis zu *c* angesaugt; das Flüssigkeitsquantum bis *f* beträgt 50 ccm. Die Pipetten sind bei HAACK in Wien zu beziehen. (Chem.-Ztg. 21. 1028.) PROSKAUER.

Anorganische Chemie.

Berthelot, *Über den Beginn der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff*. Die Arbeit enthält eine ausführlichere Darlegung der bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 271; C. 97. II. 609) teilweise mitgeteilten Verss. Eingehend beschreibt Vf. die Versuchsanordnungen, insbesondere, wie die beiden konzentrischen Röhren ineinander angeordnet wurden, wie deren Inhalt bestimmt wurde etc. Diese Versuchsanordnungen sind je nach den Verhältnissen, unter denen der Versuch angestellt wurde: ob das Knallgas unter gewöhnlichem oder reduziertem Druck, ob es in Ggw. eines anderen Gases oder einer Fl. oder eines festen Körpers erhitzt wurde, etwas verschieden. Im I. Kapitel der vorliegenden Arbeit beschreibt Vf. genau jede dieser verschiedenen Anordnungen, welche auch durch Zeichnungen erläutert werden. Das II. Kapitel enthält die Beschreibung der Verss. über die Vereinigung von H und O bei niederen Temperaturen in Glasgefäßen ohne Mitwirkung eines Reagens. Im III. Kapitel wird die Vereinigung von H und O in Ggw. eines sauren wasserentziehenden Körpers, und im IV. Kapitel werden die Versuche mit alkalischen wasserentziehenden Verbb. beschrieben. Über diese letzteren Verss. wurde früher (l. c.) berichtet.

Bei den Verss. ohne wasserentziehende Mittel schreitet die Verb. von H mit O langsam mit der Zeit vor, ohne daß die Rk. sich gegen eine bestimmte Grenze zu erstrecken scheint. Die Daten sind nicht zahlreich genug, um die Zeit zu bestimmen, nach welcher eine vollständige Verbindung der Gase erfolgt sein würde. Man kann schätzen, daß dazu mehrere Hundert, sogar mehrere Tausend Stunden notwendig sein würden. Bis 100° und sogar bis 180° scheint keine Verb. der Gase stattzufinden.

Als saure Kondensationsmittel wurden HCl, Fluorbor, SO₂, H₂SO₄, P₂O₅ angewandt. Im Gegensatz zu den alkal. dehydratisierenden Mitteln (vgl. l. c.) scheinen die sauren Reagenzien keinen bestimmenden Einfluß auf die Verb. von H und O zu haben. Sie wirken höchstens dadurch mit, daß sie die Gefäßwandungen modifizieren. Durch das Auftreten von Verbb. der beiden Gase mit den angewandten Substanzen (vgl. Alkalisuperoxydbildung, l. c., und Verb. von H mit Pt u. anderen Metallen) wird dagegen eine regelmäßige Kette von Rkk. hergestellt, durch welche eine Verb. der beiden Gase bei niederen Temperaturen und eine Beschleunigung der Verb. zwischen 250 und 300° möglich wird. (Ann. Chim. Phys. [7] 13. 30—64. Januar.) HESSE.

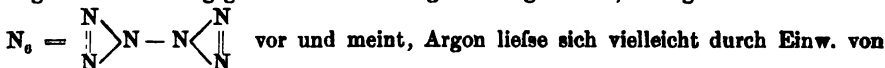
G. Magnanini u. G. Malagnini, *Über die thermische Leitfähigkeit der roten Dämpfe*. (Gaz. chim. ital. 27. II. 493—97. — C. 97. II. 460.) FROMM.

Siegfried Jakobi, *Zur Argonfrage*. Da die Annahme der Formel N₂ für Argon notgedrungen zu der Konstitution

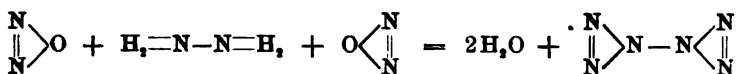


führen würde, welche nicht mit unseren

allgemeinen Bildungsgesetzen in Einklang zu bringen wäre, schlägt Vf. die Formel:



vor und meint, Argon ließe sich vielleicht durch Einw. von Stickstoffoxydul auf Hydrazin nach folgender Gleichung erhalten:



Experimentelles Material bringt Vf. nicht. (Chem.-Ztg. 22. 20. 12/1.) POSNER.

R. Schneider, Beitrag zur Kenntnis des Chromsulfids und der Sulfochromite.

Wenn man die Sulfide der Schwermetalle mit Alkalipolysulfuret oder einem Gemisch von Alkalicarbonat und Schwefel schmilzt, so scheiden sich nur in wenigen Fällen, nämlich bei Blei-, Kadmium- und Kobaltsulfid, die Schwefelmetalle krystallinisch wieder aus; in allen anderen Fällen bilden sich Sulfosalze, die zum Teil sehr schön krystallisieren. Besonders geneigt zur Bildung solcher Sulfosalze sind die Sesquisulfurete, z. B. das Chromsulfid, Cr_2S_3 . Diesen Sulfochromiten kommt die Formel $\text{K}_2(\text{Na})_2\text{S}$, $2\text{Cr}_2\text{S}_3$ oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{S}_7$ zu. Vf. stellt folgende Salze dar: *Kaliumsulfodichromit*, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{S}_7$. Man schmilzt 1 Teil Kaliumchromat mit 24 Tln. Pottasche und 24 Tln. Schwefel im bedeckten Tiegel 20 Min. bei heller Rotglut u. läßt langsam erkalten. Beim Behandeln mit W. erhält man rötlich blaugraue Krystallblätter (hexagonale Tafeln) D¹⁶. 2,77. Das einfache Sulfochromit, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$, bildet sich nicht. Beim Erhitzen an der Luft giebt das Sulfodichromit SO_2 , K_2SO_4 und Cr_2O_3 . Beim Glühen im Wasserstoffstrom verliert das Salz $\frac{1}{4}$ seines Schwefels, die Krystalle werden dunkel stahlgrau, behalten aber Form und Glanz. Die erhaltene Verb. ist wahrscheinlich ein *Kaliumchromosulfochromit*, K_2S , $(\text{CrS})_2\text{Cr}_2\text{S}_3$. Behandelt man Kaliumsulfodichromit unter Luftabschluß mit verd. Salzs., so geht alles Kalium in Lsg., ohne daß sich H_2S entwickelt. Die Krystalle werden hierbei etwas matt und rein grau, behalten aber ihre Form u. stellen die freie Sulfosäure oder, wie Vf. sie bezeichnet, *Hydrogensulfodichromit*, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{S}_7$, dar. Diese Verb. zers. sich an der Luft unter B. von H_2O u. Cr_2S_7 . Die gleiche Zers. findet sofort statt, wenn man das Dichromit unter Luftzutritt mit Salzs. behandelt. Cr_2S_7 verliert beim Erhitzen $\frac{1}{4}$ seines Schwefels unter Zurücklassung von reinem Chromsulfid. In gleicher Weise kommt die B. von Chromsulfid zu stande, wenn man nach der Vorschrift von BERZELIUS Chromoxyd mit Schwefelleber schmilzt u. die Schmelze mit W. auskocht; auch hier bildet sich intermediär das Kaliumsulfodichromit. In ganz analoger Weise werden folgende Natriumverbb. erhalten: *Natriumsulfochromit*, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$, aus chromsaurem Kali, Soda u. Schwefel. Es entsteht nicht, wie beim Kaliumcarbonat, das Dichromit. Äußerst dünne, diamantartig glänzende, dunkelrot durchscheinende, hexagonale Tafeln. Beim Behandeln mit Salzs. unter Luftabschluß bildet sich *Hydrogensulfochromit*, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$. Blaugraue, undurchsichtige Blättchen von der Form des Ausgangskörpers. Unter Luftzutritt bildet sich Cr_2S_4 , das beim Erhitzen $\frac{1}{4}$ seines Schwefels verliert und reines *Chromsulfid* hinterläßt.

Durch Schütteln von Natriumsulfochromit mit Lsgg. von Schwermetallsalzen erhält man die entsprechenden Sulfochromite. *Silbersulfochromit*, $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$. Braunschwarzes Pulver. Beständig gegen W., Salzs. u. Luft. *Cuprisulfochromit*, CuCr_2S_4 . Am besten mit ammoniakalischer Kupferlsg. unter Luftabschluß erhalten. Dunkel-schwarzbraunes Pulver. Wird weder von W., noch von Salzs. angegriffen. *Bleisulfochromit*, PbCr_2S_4 . Schwarzes Pulver. Beständig gegen W. u. Salzs. Mit Salpeters. zers. sich die Schwermetallsalze unter B. von Schwefel. (J. pr. Chem. [2] 56. 401 bis 424. Oktober 1897. Berlin.) POSNER.

L. Moeser, Zur Kenntnis der eisensauren Salze. Nach einer Zusammenstellung der bisher über den genannten Gegenstand bekannten Thatfachen macht Vf. folgende experimentellen Angaben: Reines *Kaliumferrat* stellt man dar, indem man 80—90 g frisch dargestelltes, zwischen Filtrierpapier abgetrocknetes, manganfreies Eisenhydroxyd mit 100 g W. u. 50 g durch A. gereinigtem KOH anrührt u. in die Mischung allmählich 50 g Brom einträgt. Dann fügt man unter Vermeidung starker Erwärmung

Ätzkali bis zur Sättigung hinzu u. erwärmt schließlich unter Zusatz von noch 20 g KOH $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50—60° u. trocknet das ausgeschiedene Ferrat auf porösem Thon. Nach dem Trocknen entfernt man das noch beigemengte Kali durch Dekantieren mit 96%igem A. Um auch das Bromkalium völlig zu entfernen, muß man nochmals in W. lösen u. durch Eingießen der Lsg. in überschüssigem 85%igen A. wieder ausfällen. Das so gereinigte Präparat enthält noch etwas Kaliumbromat, von dem es nicht zu befreien ist, u. ist unverändert haltbar u. nur wenig hygroskopisch. Reines *Bariumferrat* erhält man entweder aus dem Kaliumferrat u. Chlorbarium oder durch Erwärmen von Eisenhydroxyd und Bariumhydroxyd mit Natriumhypochloritlsg. und Dekantieren mit reinem W. Dunkelkarmoisinrotes, amorphes Pulver, unl. in W. In trockenem Zustande beständig. Beim Erhitzen für sich oder mit SS. erfolgt Abspaltung von Sauerstoff. Andere Ferrate konnte Vf. nicht erhalten. (J. pr. Chem. [2] 56, 425—37. Gießen. Chem. Lab. d. Prof. ALEX. NAUMANN.) POSNER.

Organische Chemie.

J. U. Nef, *Über das zweiwertige Kohlenstoffatom*. (4. Abhandlung.) *Die Chemie des Methylens*. (Schluß von S. 314.) C. Die Chemie des Acetylidens $\text{CH}_2=\text{C}$. a. Verhalten von Tetrabromäthylen gegenüber alkoh. Natriumäthylat. Das bei sorgfältigem Zusatz von Brom zu Acetylsilber allein resultierende *Tetrabromäthylen*, C_2Br_4 (F. 56°, Kp.₁₂, 100°; s. u. a. MERZ, WHITE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 2238) (53 g) giebt beim langsamen Erhitzen (70°—95°; 8 Std.) mit Natriumäthylat (14,2 g Na in 200 ccm A.) neben Aldehydharz u. unverändertem Tetrabromäthylen ein Gemisch von *asymmetrischem Dibromvinyläther*, $\text{CBr}_2:\text{CH}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ (Kp.₂₀, 75—76°; Kp. 168—170°; identisch mit dem von SABANEJEFF aus Acetylendibromid $\text{CHBr}:\text{CHBr}$ mittels alkoh. Kali erhaltenen Körper) und Bromessigäther, in welch' letzteren der Dibromvinyläther beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylat, resp. alkoh. Kali übergeht. Salpeters. führt den Dibromvinyläther glatt in Dibromessigäther (Kp. 195—197°) über. Es kann demnach eine Abspaltung von zwei Bromatomen bei einer organischen Substanz auch mittels Ätzalkalien bewirkt werden, u. zwar findet dieses beim Perbromäthylen von einem und demselben Kohlenstoffatom statt. Das hierdurch gebildete Dibromacetylid $\text{CBr}_2:\text{C}$ wird wegen seiner starken Reaktionsfähigkeit jedoch nicht frei, sondern geht sofort unter Aufnahme von A. in Dibromvinyläther über.

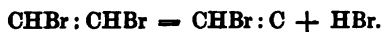
b. Dijodacetylid $\text{CJ}_2:\text{C}$ aus Tetrajodäthylen, resp. aus Acetylendijodid. Analog dem Verhalten des Perbromäthylens tritt bei Behandlung des Tetrajodäthylens, C_2J_4 , (F. 189°, aus Bzl.) mit Natriumäthylat oder mit alkoh. Kali eine Dissociation in Jod und *Dijodacetylid*, $\text{CJ}_2:\text{C}$, (F. 81°; schneeweiße Nadeln aus A.; vor sehr starkem, dem Phenylisocyanid ähnlichen, die Augen stark angreifenden Geruch, all. in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von k. Lg.; leicht flüchtig, giftig) ein, aber dieses Methylenderivat addiert in diesem Falle keinen A. und wird deshalb als solches isoliert. Das Dijodacetylid entsteht ferner aus Perjodäthylen durch Stehenlassen an der Sonne, ferner aus Acetylendijodid, $\text{CHJ}:\text{CHJ}$, mittels alkoh. Kali in der Kälte, ferner aus Acetylsilber und Jod, wobei das neben Dijodacetylid auftretende Perjodäthylen mittels alkoh. Kali in der Kälte in ersteres übergeführt werden kann. Das Dijodacetylid verbrennt, namentlich in neutralen Lösungen, langsam an der Luft zu Kohlenoxyd und Perjodäthylen. Mit kalter rauchender Salpetersäure wird Dijodacetylid zu CO_2 , Jod und *Trijodvinylnitrat*, $\text{CJ}_2:\text{CJ}\cdot\text{ONO}_2$, (F. 109—110°; gelbe Nadeln aus Benzol-Ligroin; unbeständig; dissociiert in Jod und Dijodacetylid) oxydiert, welch' letzteres aus primär auftretendem Perjodäthylen resultiert. Beim Erhitzen (81—100°; Rohr) zers. sich das

Dijodacetyliden unter gewaltiger Explosion in Jod und gasförmigen Kohlenstoff $C \equiv C$, welcher sich sofort unter bedeutender Energieentw. zu einer jodhaltigen Kohle polymerisiert. Hieraus ergibt sich, daß Kohlenstoff im ungesättigten Zustande, z. B. als $C \equiv C$ oder C_6 , ferner auch Si, B etc. viel energischer als das Fluor $F \equiv F$ sind, weshalb man bis jetzt nur die Polymerisationsprodd. dieser Elemente kennt. Die Ähnlichkeit des Dijodacetylidens, auch in physiologischer Wirkung, mit Phenylisocyanid, sowie die giftigen Eigenschaften des Chlor-, Brom- und Jodacetylidens $CHCl \equiv C$, $CHBr \equiv C$, $CHJ \equiv C$ (s. u.) beweisen, daß die physiologische Wirkung der Blausäure, $HN : C$, resp. ihre Salze, $MN : C$, der Isonitrile, $RN : C$, und der Knalls, $C : NOH$, resp. ihrer Salze, $C : NOM$, nicht auf der Ggw. des Stickstoffs, sondern auf der eines sehr reaktionsfähigen, zweiwertigen Kohlenstoffatoms beruht, welches bei allen chemischen Umsetzungen den Angriffspunkt bildet.

Beim Erhitzen (80—100°) einer alkoh. Lsg. von Dijodacetyliden mit überschüssigem alkoh. Kali (2—3 Mol.) bilden sich unter Entw. von Acetylen und CO neben viel Aldehydharz *Orthojodessigäther*, $CH_3J \cdot C(OC_2H_5)_2$ (Kp.₁₄. 93°; farbloses, sehr stechend riechendes, die Augen stark angreifendes Öl; an der Luft sich bräunend) und *Jodessigäther*, $CH_3J \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Kp.₁₄. 69°; Kp.₁₆. 73°; farbloses, außerordentlich stechend riechendes, die Augen sehr stark angreifendes Öl; an der Luft unter Jodabscheidung sich bräunend); als Zwischenprod. entsteht hierbei Dijodvinyläther. Der Jodessigäther wird durch konz. Salpeters. (D. 1,4) glatt in *Jodessigsäure*, $C_2H_3JO_2$ (F. 83—85°; flache Nadeln aus Lg.; übereinstimmend mit PERKIN, DUPPA, CURTIUS) und ferner durch alkoh. Natriumäthylat in der Kälte in *Äthoxyessigäther* (Kp. 152°) übergeführt. Da das Perjodäthylen mittels Natriumäthylat, resp. alkoh. Kali bei 50° glatt in Dijodacetyliden übergeführt wird, so resultieren auch aus beiden mittels alkoh. Natriumäthylat die gleichen Prodd.

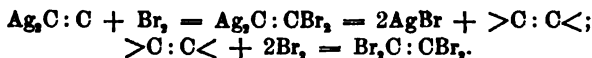
Mit Brom (11,5 g in 12 ccm Chlf.) liefert das Dijodacetyliden (20 g in 40 ccm Chlf.) unter Kühlung mit W. neben *Trijodbromäthylen* (F. 135°; schwerer l. als das Hauptprod.) und *Trädbromjodäthylen* (F. 70°; nicht völlig rein; viel leichter l. als das Hauptprod.) das *asymmetrische Dibromdijodäthylen*, $CJ_2 : CBr_2$ (F. 95°; schwach gelbliche Blättchen aus Eg.), welch' letzteres beim Behandeln mit Ätzalkalien unter Bromabspaltung wieder in das Dijodacetyliden zurückverwandelt wird.

c. Über das Bromacetyliden, $CHBr : C$. Der bereits von SABANEJEFF (LIEBIG's Ann. 178. 109. 216. 241) aus Acetylendibromid mittels alkoh. Ätznatron dargestellte und als Bromacetylen, $OH : CBr$, beschriebene Körper ist nach Vf. *Bromacetyliden*, $CHBr : C$ (Kp. ca. —2°; gasförmig; riecht genau wie Phosphordampf; giftig und von der gleichen physiologischen Wirkung wie Phosphor; verbrennt an der Luft mit ungeheurer Wärmeentw. unter Verkohlungen zu HBr , CO und CO_2 ; verbrennt mit sehr wenig Luft unter Nebelbildung langsam zu CO_2 , CO und HBr ; etwas l. in W., verd. Salpeters.; die Legg. verbrennen langsam an der Luft u. phosphoreszieren tagelang; giebt Ozonrk. und -geruch; verbrennt mit viel Luft nicht mehr; s. a. REBOUL, LIEBIG's Ann. 194. 267; 125. 80; FONTAINE, LIEBIG's Ann. 156. 200; GLÖCKNER, LIEBIG's Ann. Suppl.-Bd. 7. 109; SCHMELZ u. BRILSTEIN, LIEBIG's Ann. Suppl.-Bd. 3. 281.) Die Abspaltung von HBr findet daher nach der Gleichung statt:



Die Konstitution des Bromacetylidens ergibt sich aus dessen Überführung in das *Bromacetylidenjodid* (*Dijodacetylidenhydrobromid*, *asymmetrisches Dijodbromäthylen*), $CHBr : CJ$ (Kp.₁₀. 104°; farbloses, schweres, angenehm süß riechendes Öl; an der Luft langsam sich bräunend), mittels einer äth. Jodlsg., wobei als Nebenprod. in geringer Menge *Trijodbromäthylen*, $CJ_2 : CBrJ$ (F. 135°; gelbliche Blättchen aus Eg.) auftritt. Letzteres sowohl wie auch das Dijodacetylidenhydrobromid werden mit alkoh. Kali in der Kälte glatt in Dijodacetyliden (F. 81°) übergeführt.

d. Über die Konstitution des Acetylens, resp. seiner Salze. Wie schon im allgemeinen Teil mitgeteilt, ergeben sich nach den Verss. zwei Reihen von KW.-stoffen C_2H_2 , resp. deren Substitutionsprodd., nämlich jene des Acetylens, $CH:CH$, und des Acetylidens, $OH:C$. Das letztere selbst muß eine spontan verbrennliche, stark riechende, giftige, enorm reaktionsfähige Substanz sein, welche sich höchst wahrscheinlich bei der Darst. des Acetylens nach dem BERTHELOT'schen, resp. JUNG-FLEISCH'schen Verf. in geringer Menge bildet und dem unreinen Acetylgas (BERTHELOT und RÖMME, LIEBIG's Ann. 233. 83) den abscheulichen Geruch und die Eigenschaft verleiht, sich mit Chlor explosionsartig im Dunkeln zu vereinigen. Für die Ansicht, daß die sogenannten Acetylsalze Derivate des Acetylidens, $M_2C:C$ sind, spricht folgendes: 1. Calciumcarbid, $Ca:C:C$, ist analog dem Cyankalium, $KN:C$, bei höherer Temperatur ein sarkes Reduktionsmittel (WARREN, Chem. News 75. 2. C. 97. I. 221.) 2. Die B. des Calciumcarbids aus Calciumcarbonat und Kohle entspricht vollkommen jener des Cyanids aus Ätzalkalien, resp. Metallen und stickstoffhaltigen organischen Verbb. — 3. Bei der Behandlung von Acetylsilber mit Brom entsteht neben viel Perbromäthylen eine bedeutende Menge bromhaltiger Kohle, so daß hier keine direkte Ersetzung der Silberatome, sondern eine Anlagerung von Brom an das zweiwertige Kohlenstoffatom stattfindet:



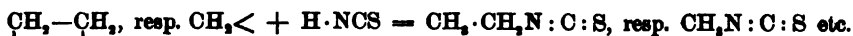
4. Calciumcarbid und namentlich die Natrium- und Kaliumsalze des Acetylens (BERTHELOT) werden sehr energisch durch W. zers. — Hinsichtlich der Überführung von Acetylen in seine Salze deuten die Thatsachen auf eine leichte Dissociation der direkt dem dreifach gebundenen Kohlenstoffatom anhaftenden Wasserstoff-, resp. Metallatome hin; so wird reines Acetylen durch fein gepulverte Metalle (Fe, Pt, Co) explosionsartig in Wasserstoff und Kohle dissociiert. Es erklärt sich demnach die Überführung des Acetylens in das Cu-, resp. Ag-Salz durch eine Anlagerung an das im Kupfer-, resp. Silberhydroxyd, $>Cu-OH$, resp. $>Ag-OH$, vorhandene ungesättigte Metallatom.

e. Über die Versuche DEMOLE's bei unsymmetrischen Halogensubstitutionsprodukten des Äthylens. Der glatte Übergang des asymmetrischen Dibromäthylens, $CH_2:CHBr$, mit trockenem Sauerstoff in Bromacetylbromid, $CH_2Br-COBr$, wurde von DEMOLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 315. 1302; 12. 2245) richtig erklärt, indem zunächst Dissociation in Brom und Acetyliden eintritt, welches sich mit Sauerstoff zu dem Oxyd $CH_2:C:O$ vereinigt, worauf letzteres gleichzeitig vorhandenes Brom unter B. von Bromacetylbromid aufnimmt. Die Anwesenheit des freien Broms ergab sich nach DEMOLE aus einer teilweisen B. von Tetrabromäthan, $CH_2Br_2-CBr_2$. Entsprechend dem Dibromäthylen verhielten sich gegen Sauerstoff das Chlorbromäthylen und das Tribromäthylen.

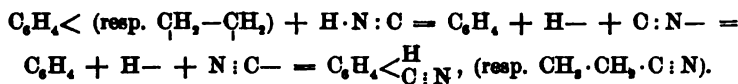
f. Über das Verhalten der tri- u. tetrahalogenierten Substitutionsprodukte des Methans CHX_3 und CX_4 gegen Reagenzien. Chlf., Bromoform, Jodoform, Tetrachlor-, -brom-, -jodmethan werden bei ihren Umsetzungen immer zunächst in Methylenderivate übergeführt; so beruht z. B. die B. von Phosgen, $Cl_2C:O$, (ERDMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1991; C. 93. II. 795) beim Erhitzen von Chlf., resp. CCl_4 mit rauchender Schwefels. auf einer Verbrennung des durch Dissociation sich bildenden Dichlormethylens. Die Trihalogensubstitutionsprodd. des Methans können in zwei Wegen dissociieren: 1. in X_2 und CHX , 2. in HX und CX_2 . Die Abspaltung nach 1. findet bei der Behandlung von $CHCl_3$, $CHBr_3$ und CHI_3 mit gepulverten Metallen statt. Das Methylenderivat $\equiv CHX$ polymerisiert sich dann einfach zu dem Äthylenderivat, $CHX:CHX$, woraus durch weitere Einw. der Metalle Acetylen gebildet wird. — Bei Einw. von alkoh. Kali, resp. Natriumäthylat dissociiert

CHCl_3 vorwiegend nach 2., während CHBr_3 und CHJ_3 hierbei hauptsächlich sich nach 1. spalten; wodurch der Unterschied dieser Verbb. bei den betr. Rkk. teilweise erklärt wird. Ebenso erklären sich nach Vf. die Isonitrilbildung sowohl beim Gebrauche von CHCl_3 als auch von CCl_4 aus primären Aminen und alkoh. Kali, die B. von Triphenylmethan aus CCl_4 , Bzl. und AlCl_3 , ferner die Rkk. von CHCl_3 , resp. CCl_4 mit Phenolen bei Ggw. von Ätali (TIEMANN und REIMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 423 etc.) und noch andere Rkk.

g. Über molekulare Umlagerungen. Die Wanderung des an Sauerstoff, resp. Schwefel gebundenen Alkyls an das Stickstoffatom beim längeren Erhitzen der Alkylsulfoacyanide R-S-CN , der Alkylcyanurate $(\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N})_3$, der α - und γ -Alkoxyppyridine, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{OR})$, der α -Alkoxychinoline, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} : \text{CH} \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{OR} \end{smallmatrix}$, beruht nach Vf. auf dem Zerfall dieser Äther in Alkylen, resp. Methylen und die betr. S.: Sulfo-
cyans., $\text{H} \cdot \text{N} : \text{C} : \text{S}$ etc., worauf letztere (als Derivat des Ammoniaks) von den ungesättigten Alkylen, resp. Methylen aufgenommen wird:



Die Überführung von Phenylisocyanid, resp. Äthylisocyanid in Benzonitril, resp. Äthylcyanid bei 250° hat ihren Grund in einer primären Dissociation in Blaus., $\text{H} \cdot \text{NC}$ u. in Hexakohlenstofftetrahydrür, $\text{C}_6\text{H}_4 <$, resp. Äthylen. Die Blaus. wird in $\text{H} - \text{N} : \text{C}$ diasociiert; letzteres Isocyanradikal geht aber, bevor es sich als solches anlagern kann, in das Cyanradikal $-\text{C} : \text{N}$ über, welches dann addiert wird:

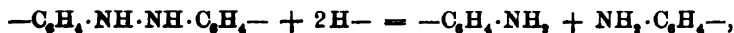


Das Verhalten der Blaus. gegen Aldehyde u. Ketone ist daher durch eine Dissociation derselben in $\text{H} -$ u. $\text{O} = \text{N} -$ zu erklären, welches sofort in $\text{N} \equiv \text{C} -$ übergeht, worauf die Spaltungstücke an das ungesättigte Carbonyl angelagert werden. Hiermit steht die Aufnahme der Blaus. von Äthylenderivaten (BREDT u. KALLÉN; LIEBIG'S Ann. 293. 338; C. 97. I. 26.) im Einklang.

Die Umlagerung der o-Diketone in α -Oxysäuren, z. B. des Benzils $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bei der Behandlung mit Alkalien in Benzils. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 : \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$ erfolgt, indem das zunächst entstehende Additionsprod., z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{C}(\text{OH})_2$ in Benzophenon, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$, u. Dioxymethylen, $\text{C}(\text{OH})_2$, zerfällt. Letzteres giebt mit W. Ameisens., welche dann von dem Benzophenon aufgenommen wird (Carbonylkondensation). — Die Umlagerung von Isoacetophenonäthyläther (I.) (CLAISEN; Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2931; C. 97. I. 285) in c-Äthylirtes Acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, beruht auf der Dissociation des ersteren in Äthylen, $\text{CH}_2 : \text{CH}_2$, u. Isoacetophenon (II.), welches durch eine Spur W. sofort in Acetophenon übergeht, das dann von dem Äthylen addiert wird. (Äthylenkondensation):



Benzidinumlagerung. Die Umlagerung von Hydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mittels SS. in Benzinidin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, erklärt sich durch eine Dissociation in Wasserstoff, $2\text{H} -$ u. in $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 -$. Ersterer reduziert dann vorzugsweise das andere Spaltungstück:

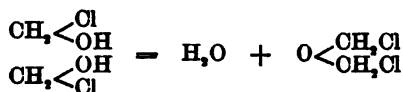


worauf sich die reduzierten Stücke zu Benzidin polymerisieren. Analog werden der Übergang von Dimethylanilin mittels konz. Schwefels. in p-Tetramethyldiamidodiphenyl, $(\text{OH}_2)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, ferner die Überführung vieler Phenole durch verd. FeCl_3 in Diphenylderivate durch die leichte Dissociierbarkeit der am Benzolkern gebundenen Wasserstoffatome erklärt. (LIEBIG's Ann. **298**. 332—74. 23/11. 1897. [16/19. 1896.] Chicago. Kent. chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

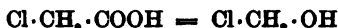
G. Grassi-Cristaldi, *Über eine neue Bildungsweise von Trioxymethylen*. (Vorläufige Mitteilung.) Wird Monochloressigs. durch ein rotglühendes Rohr destilliert, so erhält man neben CO und HCl eine Fl., welche viel HCl gel. enthält und durch Dest. in Ameisensäure, symm. Dichlormethyläther, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, und Trioxymethylen zerlegt wird. Die Ameisensäure ist nur als Oxydationsprod. des primär gebildeten Formaldehyds im Reaktionsprod. enthalten und tritt nicht auf, wenn bei Anschluß von Luft gearbeitet wird. Der Zerfall der Chloressigs. ist analog dem Zerfall der Glykols. in Formaldehyd, W. und CO, ebenso analog dem Zerfall der Milchs. in Acetaldehyd, W. und CO. Man kann entweder annehmen, daß die Chloressigs. nach der Gleichung:



zers. wird, und der Formaldehyd sekundär mit HCl das Chlorhydrin bildet, welches weiter:



in W. und Dichlormethyläther zerfällt. Man kann aber auch voraussetzen, daß die Chloressigs. primär nur CO verliert:



und in das Chlorhydrin des Formaldehyds übergeht, welches durch Verlust von HCl Trioxymethylen, durch Verlust von W. den Dichlormethyläther bilden kann. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 502—5. 8/1. [13/8. 1897.] Catania. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

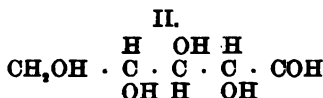
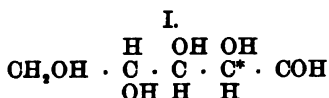
S. M. Losanitsch, *Bemerkungen zu der Hermann'schen Mitteilung: Die Anzahl der isomeren Paraffine*. Vf. polemisiert gegen HERMANN (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2423; C. **97**. II. 1173). Die Methode von HERMANN sei nicht leichter ausführbar, als die des Vf.'s. Der KW-stoff $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ hat nach Vf. 354, nach HERMANN 355 Isomeriemöglichkeiten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3059—60. 10/1. [15/12. 1897.]) FROMM.

A. Wohl und E. List, *Abbau der Galaktose*. Nach E. FISCHER kommt der



δ-Galaktose die sterische Formel $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \\ \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \cdot \text{CHO}$ zu. Wenn die

Schlüsse, welche zu dieser Formel geführt haben, richtig sind, so sollte die Galaktose aus der Pentose I. auf synthetischem Wege gewonnen werden und zu dieser Pentose

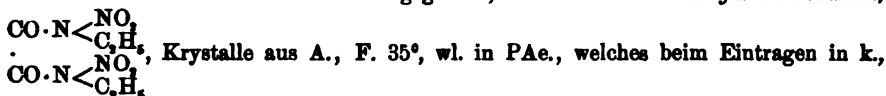


abgebaut werden können. Die Pentose I. ist aber nur durch die sterische Anordnung an dem mit * bezeichneten Kohlenstoffatom von der Xylose II. verschieden u. konnte demgemäß auch von E. FISCHER und BROMBERG aus der Xylose über das

Xylonsäurelaktone erhalten werden. E. FISCHER und BROMBERG haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 581. 2068; C. 96. I. 955; II. 825) die Pentose I. *Lyxose* genannt u. näher charakterisiert, sind aber aus Materialmangel nicht zum Aufbau der Galaktose gekommen. Das umgekehrte Verf. erweist sich in diesem Falle als das bessere; denn es gelingt Vff., die Galaktose zu einer Pentose abzubauen, welche mit der *Lyxose* identisch ist u. so die oben gegebene Formel E. FISCHER's für die δ -Galaktose zu bestätigen.

Besser, als nach dem Verf. von RISCHBIETH erhält man das *Galaktosoxim* nach der bei der Darstellung des Glucosoxims befolgten Methode aus Hydroxylamin und Galaktose. Das Oxim schm. bei 173—174° (RISCHBIETH 176°) und wird durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in *Pentacetylgalaktosäurenitril*, $C_6H_{11}NO_{10}$, weisse Krystalle aus verd. A., F. 135°, swl. in W., l. in A., all. in Bzl., Ä. und Chlf., unl. in PAe. und Lg., übergeführt. Durch Behandlung mit Silberoxydammoniak in Kälte wird die Pentacetylverb. in die *Acetamidverbindung der Pentose*, $C_6H_{11}N_2O_8$, Nadeln aus verd. A., F. 222—228°, übergeführt, welche durch vorsichtige Zers. mit begrenzten Mengen normaler H_2SO_4 zu der gesuchten Pentose gespalten wird. Die Pentose stellt einen Sirup dar, zeigt $[\alpha]_D^{20}$ ungefähr $-11,3^\circ$ u. liefert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. ein Pentosazon, welches mit *Xylosazon*, F. 159—160°, identisch ist. Die Oxydation der durch den Abbau gewonnenen Pentose mittels Brom zu *Lyxonsäurelaktone*, F. 112° (E. FISCHER u. BROMBERG 113 bis 114°), $[\alpha]_D = 82,6^\circ$ (E. FISCHER u. BROMBERG $= 82,4^\circ$), und die Überführung des letzteren in das *Phenylhydraxid der Lyxonsäure*, krystallwasserhaltige Krystalle aus verd. A., F. 162—163°, erweisen endgültig die Identität der durch den Abbau der Galaktose gewonnenen Pentose mit der *Lyxose* von E. FISCHER u. BROMBERG. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3101—8. 10/1. [22/12. 1897.] Berlin. I. Univ.-Lab.) FROMM.

H. Umbgrove u. A. P. N. Franchimont, Das *Äthylnitramin* und einige seiner *Derivate*. Das Äthylnitramin ist bereits dargestellt worden, und zwar durch Einw. von NH_3 auf das Nitroderivat des Äthylaminoformiats. Vff. beschreiben im Folgenden eine neue Darstellungsweise, welche ein reineres Prod. liefert. Die reine HNO_3 , welche Vff. zur Darst. des ersten Prod. brauchen, erhalten sie durch Dest. von 140 ccm HNO_3 (D. 1,412) u. 200 ccm H_2SO_4 (D¹⁶. 1,847) unter vermindertem Druck in einem Strome trockener Luft. Wird Diäthylloxamid (5 g) in kleinen Portionen in 20 g der oben erwähnten reinen HNO_3 eingetragen, das ganze Produkt einige Tage sich selbst überlassen und dann auf Eis gegossen, so erhält man *Diäthyläthylnitrooxamid*,



konz. NH_3 in Oxamid u. die Ammoniakverb. des Äthylnitramins zerlegt wird. Die Ammoniakverb., welche sich im Filtrate vom Oxamid befindet, wird durch verd. H_2SO_4 vorsichtig zerlegt u. aus dem Prod. durch Ä. *Äthylnitramin*, $C_2H_5NH \cdot NO_2$, F. 6°, D¹⁶. 1,1675, von saurer Rk., ausgezogen. Das Äthylnitramin bildet zwei Reihen von Alkylaten und eine Reihe von Metallverb. Vff. stellen dar und analysieren die Kaliumverb., orthorhombische Krystalle, die Natriumverb., sil. in A., die Lithiumverb., welche sich bei 247—252° zers., die Barytverb., F. 228°, explodiert bei höherer Temperatur, die Zinkverb., $Zn(C_2H_5 \cdot N \cdot NO_2)_2 + 2H_2O$, zers. sich bei 230°, die Kobaltverb., $Co(C_2H_5 \cdot N \cdot NO_2)_2 + 2H_2O$, die Kupferverb. und die Quecksilberverb. Die zwei Reihen von Alkylverb. entstehen im wesentlichen durch Einw. von Halogenalkylen einmal auf die Kalium- und das andere Mal auf die Silberverb. des Äthylnitramins.

So erhält man aus der Kaliumverb. u. Jodmethyl *Methyläthylnitramin*, $C_2H_5 \cdot N \cdot NO_2$, CH_3 , K₂₂. 90,5°, D¹⁶. 1,1012, welches durch KOH bei 100° zers. wird unter B. von Äthyl-

amin und salpetriger S. und identisch ist mit der Verb., die S. VAN DISSEL aus Methylnitramin und Jodäthyl erhalten hat. Analog wird bereitet das auf anderem Wege bereits erhaltene *Diäthylnitramin*, (C₂H₅)₂N·NO₂, Kp₁₆. 96°, Kp₁₈. 93°, D²⁵. 1,057, welches durch KOH bei 150—160° zers. wird unter B. von Äthylamin, salpetriger S. und roten Flocken, welche Vf. auf die Ggw. von Acetaldehyd zurückführt. — Wird dagegen die Silberverb. verwendet, so erhält man mittels Jodmethyl *Isomethyläthyl-nitramin*, Kp₂₀. 36—38°, D¹⁵. 1,0415, welches durch KOH bei 100° in Methylalkohol, Stickstoff u. Acetaldehyd zerfällt; analog entsteht *Isodäthylnitramin*, Kp₁₈. 48—50°, D¹⁵. 1,000, welches durch KOH bei 100° in Äthylalkohol, Stickstoff u. Acetaldehyd zersetzt wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 16. 385—400. 15/1. [November 1897.] Leiden.)

FROMM.

H. Umbgrove u. A. P. W. Franchimont, *Über zwei Isomere des Methyläthyl-nitramins*. In der vorhergehenden Abhandlung haben Vf. ein Isomeres des *Methyläthylnitramins*, $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{NO}_2$, das *Isomethyläthylnitramin*, beschrieben, welchem wohl eine der folgenden Formeln:



zukommt. In der vorliegenden Abhandlung wird das dritte Isomere dargestellt, das einer der Formeln:



entspricht. Durch Einw. von Jodäthyl auf die Silberverb. des Methylnitramins entsteht neben gewöhnlichem Methyläthylnitramin u. geringen Mengen einer Verb. F. 6° das *Isodäthylmethylnitramin*, Kp₁₆. 35°, D¹⁵. 1,044, welches bei der Einw. von KOH bei 100° allen seinen Stickstoff als solchen abspaltet und außerdem Äthylalkohol und gleiche Moleküle Methylalkohol und Ameisensäure bildet. Die Zersetzungsgleichung lautet:



kann aber noch nicht definitiv erklärt werden. Besondere Aufmerksamkeit verwenden Vf. dem Nachweis von Methylalkohol neben Äthylalkohol u. finden schliesslich zwei Mittel, um diese Aufgabe befriedigend zu lösen. Einmal wird durch Chroms. aus dem Methylalkohol viel CO₂, aus dem Äthylalkohol aber keine gebildet, und dann kann die Dampfspannung zur Unterscheidung dienen. — Eine Revision der Zers. des *Isomethyläthylnitramins* durch KOH bei höherer Temperatur ergiebt, daß auch hier aller Stickstoff als solcher quantitativ abgespalten wird, und daß neben Acetaldehyd und Methylalkohol noch eine dritte organische Verb. zu entstehen scheint, welche Vf. geneigt sind, für Dimethylacetal anzusehen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 16. 401—10. 15/1. [Nov. 1897.] Leiden.)

FROMM.

H. Erlenmeyer jr. und J. T. Halsey, *Über eine neue Synthese des Tyrosins*. Aus p-Oxybenzaldehyd und Hippurs. entsteht durch Essigsäureanhydrid u. geschm. Natriumacetat ein Laktimid, das durch NaOH auf dem Wasserbade in *p-Hydroxy-α-Benzoylamidoximinsäure* verwandelt wird. Durch Natriumamalgam kann diese S. zu *Benzoyltyrosin* reduziert werden. Benzoyltyrosin endlich wird durch konz. HCl im Rohre in Benzoës. und *Tyrosin* gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2981—82. 10/1. [8/12. 1897.] Straßburg i. E.)

FROMM.

Hugo Schiff, Über Biuret und Biuretreaktion. Ausser den in der vorläuf. Mitt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 298; C. 96. I. 625 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 1354; C. 96. II. 183) beschriebenen Verbb. des *Biurets* wurden noch folgende untersucht. *Biuret*, F. 192,5—193° korr. *Biuretkali*, $C_4H_5N_3O_2 \cdot KOH$, wird durch W. vollkommen zerlegt; reagiert nicht mit Alkylhaloïden. *Biuretnatron*, $C_4H_5N_3O_2 \cdot NaOH$, wie die Kaliverb. dargestellt, reagiert ebenso; die Krystalle sind kleiner. *Biuretkupferoxydkali* erhält man rein nur aus Biuretkali durch frisch gefälltes $Cu(OH)_2$ oder aus Biuret durch $Cu(OCOCH_3)_2$ bei Ggw. von 4 Mol. Kali, in beiden Fällen wird mit kalihaltigem A. gefällt. Karmoisinrote Nadeln oder Blättchen; verändert sich an der Luft und beim Erhitzen; unl. in A.; wird durch H_2S und durch SS. zersetzt. Die Konstitution ist ähnlich den Cuprammoniumverbb.
$$HN < \begin{array}{c} CO-H_2N(OH)-Cu-(HO)NH_2-CO \\ CO-H_2N(OH)K \quad K(HO)NH_2-CO \end{array} > NH.$$

Dafs das Metall nicht mit dem zwischen den OO befindlichen Imin verbunden ist, geht daraus hervor, dafs Verbb. wie Malonamid u. Oxamid, die keine Imingruppe enthalten doch die Biuretrk. geben.

Die sogen. Biuretrk. Es wurden eine grosse Anzahl Verbb. auf die Rk. geprüft u. die in der vorläuf. Mitt. gegebene Regel bestätigt gefunden. Die Derivate der drei Typen (I. Biuret, II. Malonamid, III. Oxamid) verhalten sich wie folgt:

I. *Biuretrk.* geben: Thiobiuret; Dicyandiamidin; Biguanid; Carbonyldibiuret (schwach); Phenylbiuret. *Keine Reaktion:* Acetylbiuret; Benzoylbiuret; Benzalbiuret; Trigens.; s-Diphenylbiuret; Cyanurs.

II. *Biuretrk.* geben: Bibrommalonamid; Tartronamid; Mesoxalamid; Isosuccinamid; Dimethylmalonamid; Asparagin; Polyaspartes.; Verb. von CURTIS aus Aminoessigester. *Keine Reaktion:* Phenylmalonamid, $CH_2(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; Diphenylmalonamid, $CH_2(CONHC_6H_5)_2$; Barbiturs.; Benzamalonamid, $CH_2(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$; Malonyldimethylamid, $CH_2 \cdot (CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$; Metadiamine der Beizreihe, $CH < \begin{array}{c} C(NH_2) \\ C(NH_2) \end{array} > \dots$; m-Amidobenzamid; Phtalamid.

III. *Biuretrk.* geben: Phenylloxamid; Äthylloxamid; Hydroxylloxamid; (durch sehr verd. Kupferlag.); Oxaluramid, $C_2O_3(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, 1,3-Benzamoxamid, $C_2O_3(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; Oxamidobiuret, $NH(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH_2 \cdot C_2O_3 \cdot NH_2$; Uräthanophenylloxamid, F. 301°, $C_6H_5(NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5)^2 \cdot NH^4 \cdot C_2O_3 \cdot NH_2$; Amidotolyloxamid, F. 203°, $CH_3 \cdot C_6H_4(NH_2)^2 \cdot NH^4 \cdot C_2O_3 \cdot NH_2$; Uräthanotolyloxamid, F. 209°, $CH_3 \cdot C_6H_4(NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5)^2 \cdot NH^4 \cdot C_2O_3 \cdot NH_2$ (schwach); Oxamidotolyuräthan, F. 223° $CH_3 \cdot C_6H_4(NH \cdot C_2O_3 \cdot NH_2)^2 \cdot NH^4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ (schwach u. langsam); Uramidotolyloxamid, F. 239°, $CH_3 \cdot C_6H_4(NH \cdot CO \cdot NH_2)^2 \cdot NH^4 \cdot C_2O_3 \cdot NH_2$; Oxamäthanotolyloxamid, F. 210°, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (NH \cdot C_2O_3 \cdot OC_6H_5)^2 \cdot NH^4 \cdot C_2O_3 \cdot NH_2$; Toluylendioxamid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (NH \cdot C_2O_3 \cdot NH_2)_2$, (2,4), färbt sich orange. *Keine Reaktion:* s-Diphenyloxamid; s-Diäthylloxamid; a. Diäthylloxamid; a. Piperylenoxamid, $C_8H_{10} \cdot N \cdot C_2O_3 \cdot NH_2$; Parabans.; Toluylenoxamid, $C_2O_3 < \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} > C_6H_5$; Uräthanophenylloxanilid, F. 351°, $C_6H_4(NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5)^2 \cdot NH^4 \cdot C_2O_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$; Amidotolyloxanilid, F. 185°, $CH_3 \cdot C_6H_4(NH_2)^2 \cdot NH^4 \cdot C_2O_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$; Rubean (scheidet Schwefelkupfer ab); Oxamidquecksilberoxyd, $(NH_2 \cdot C_2O_3 \cdot NH)_2 \cdot Hg, H_2O$ (scheinbare Ausnahme).

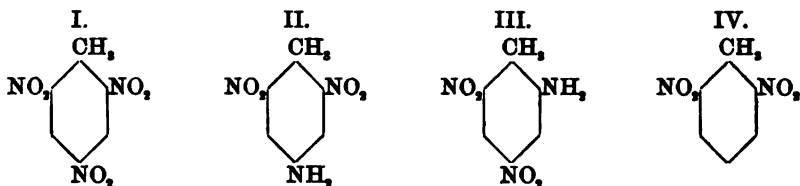
Daraus ergibt sich, dafs die Biuretrk. nicht eintritt, wenn in den drei Verbindungsformen je zwei Wasserstoffatome substituiert sind, beim Malonamid u. wahrscheinlich auch beim Biuret genügt schon die Substitution eines Atomes, beim Oxamid wirkt diese nur auf die Intensität der Rk.

Biuretnickelverbindungen wurden durch konz. Legg. der Ni-Salze gewonnen und verhalten sich den Cu-Verbb. ganz ähnlich. Blafsgrüne Krystallpulver, $NiSO_4$, $2C_4H_5N_3O_2 \cdot NiCl_2$, $2C_4H_5N_3O_2$. Durch Kali entstehen daraus auch den Verb. der Biuretrk. analoge Substanzen; hellgelbe bis orangefarbene Blättchen. $Ni(OH)_2$, $2KOH$,

$2C_6H_7N_2O_6$. Ähnlich bei Malonamid u. Oxamid; die Rk. läßt sich aber wegen der schwachen Färbung nicht zum Nachweis benutzen.

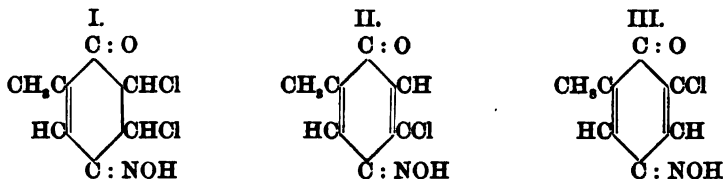
Albumin giebt die Biurek., *Desamidoalbumin* kaum mehr, von den natürlichen Umsetzungsprodd. des Albumins nur das *Asparagin* u. im Gegensatz zur *Asparagina* die *Polyaspartss.* (SCHAAAL, LIEBIG's Ann. 157. 26), deren Unters. fast abgeschlossen ist. (LIEBIG's Ann. 299. 236—66. 22/12. [18/10.] 1897.) RASSOW.

A. F. Holleman und J. Böeseken, *Über die Darstellung des o-o-Dinitrotoluols*, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot NO_2$ (6,1,2); *schützende Wirkung der Nitrogruppe*. Das o-o-Dinitrotoluol wird dargestellt aus dem Trinitrotoluol (I.). Um dieses mit guter Ausbeute zu dem Toluidin (II.) zu reduzieren, versetzt man es in A. mit 20%ig. Ammoniumsulfhydrat. So erhält man das Dinitrotoluidin (II.), F. 171°, neben dem Dinitrotoluidin (III.), F. 155°, welches leichter l. ist. Die Formel des Dinitrotoluidins (III.) wird bewiesen durch Elimination der Amidogruppe und Überführung der Verb. in das gewöhnliche Dinitrotoluol, F. 69°. Das Dinitrotoluidin (II.) wird in eiskalter H_2SO_4 diazotiert und das Diazotierungsprod. so rasch als möglich in sd. A. geschüttelt, so erhält man o-o-Dinitrotoluol (IV.), F. 66°. Alle Versa., in die Seiten-



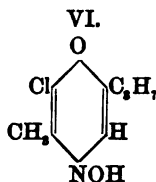
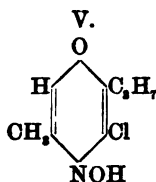
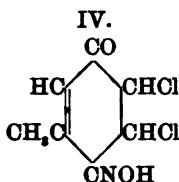
kette des o-o-Dinitrotoluols Chlor oder Brom einzuführen, schlagen fehl, indem unter 200° keine Rk., über 200° tiefgehende Zers. eintritt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 16. 425—28. 15/1. [November 1897.] Groningen. Univ.-Lab.) FROMM.

Riccardo Oliveri-Tortorici, *Einwirkung von Chlor auf die Chinone und Chinonoxime*. Während das gewöhnliche Chinon vier Atome Chlor oder Brom addieren kann, addieren die monosubstituierten Chinone nur zwei Atome Halogen, und die polysubstituierten Chinone addieren gar kein Halogen, sondern werden entweder substituiert oder gar nicht angegriffen. Wie die Chinone verhalten sich auch die ihnen entsprechenden Chinonoxime. Das gewöhnliche *Nitrosophenol* scheint Halogene zu addieren; die Additionsprodd. sind indessen so unbeständig, daß sie ohne Verharzung oder Abspaltung von Halogenwasserstoff nicht aus den Legg. zu isolieren sind. — *Nitroso-o-kresol* entsteht durch Einw. von Natriumnitrit und H_2SO_4 auf das Kresolnatrium, bildet Krystalle aus sd. W., F. 134—136°, und wird durch Chlor in Chlf.-Lsg. in β -Toluchinoximdichlorid (I.), farblose Krystalle aus Chlf., F. 153—154°, l. in Ä., Ohlf., Bzl., A., wl. in CS_2 , verwandelt. Durch sd. verd. A. verliert das β -Toluchinoximdichlorid HCl und geht in *Monochlornitroso-o-kresol* (II. oder III.),



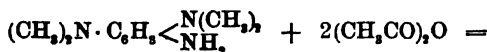
gelbe, nadelförmige Krystalle aus A., F. 158—159°, über. Analog werden bereitet *Nitroso-m-kresol*, kurze, dunkelrote Nadeln aus W., F. 145—147°, α -Toluchinoximdichlorid (IV.), farblose, prismatische Krystalle, F. 150—152°, und *Monochlor-*

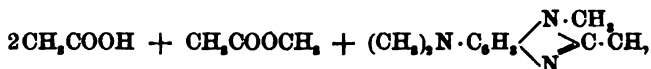
nitroso-m-kresol, gelbe Nadeln aus A., F. 147—148°. — *Nitrosothymol*, F. 154—155°, bereitet mit NaOH und Amylnitrit, wird auch bei —15° schon von Chlor substituiert unter B. von *Monochlornitrosothymol* (V. oder VI.), gelbe Blätter aus A.,



F. 162—163°. Analog verhält sich das bereits bekannte Nitrosocarvakrol, aus welchem *Monochlornitrosocarvakrol*, kurze, gelbe Nadeln aus A., F. 157—158°, entsteht. — Wie die disubstituierten Nitrosochinone addieren auch die disubstituierten Chinone selbst Halogene nicht. *Thymochinon* wird durch Halogene sofort substituiert, u. zwar unter B. mehrerer Prodd., während die *o-m-* und *p-Dichlorchinone* von Halogenen überhaupt nicht angegriffen werden. (Gaz. chim. ital. 27. II. 572—87. 8/1. [19/10. 1897.] Palermo. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.) FROMM.

Joh. Pinnow u. M. Wegner, *Über Derivate des Tetramethyl-m-phenylendiamins*. Dem Nitrosotetramethyl-m-phenylendiamin von O. N. WITT kommt die Konstitution (N : N : NO = 1 : 3 : 4) zu, wie bereits früher feststand. Durch die vorliegende Arbeit wird u. a. diese Thatsache wiederholt bewiesen, indem das Reduktionsprod. dieser Nitrosoverb. in dasselbe Hexamethyltriamidobenzol übergeführt werden kann, welches auch aus dem seiner Konstitution nach bekannten α -Diamidodimethylanilin entsteht. — *Tetramethyl-m-phenylendiamin*, $K_{p_{61}}$. 266,7°, D^{15}_{400} 0,9849, D^{17}_{20} 0,9826, entsteht am besten dadurch, daß man m-Phenylendiaminbromhydrat mit Methylalkohol bei 140—145° behandelt und das entstandene Brommethylat mit NH_3 auf 180° erhitzt. Durch Reduktion des Nitrosotetramethylphenylendiaminchlorhydrats von WITT nach Zinnchlorür und HCl wird das *Amidotetramethyl-m-phenylendiamin*, $C_{10}H_{11}N_3$ (N : N : NH_2 = 1 : 3 : 4), $K_{p_{45}}$. 180,5°, $K_{p_{111}}$. 209,4°, D^{20}_{400} 1,0203, erhalten, dessen Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$, bei 164°, dessen Bromhydrat bei 179°, dessen Jodhydrat bei 171°, dessen Pikrat bei 169° schm. Durch Behandlung mit Eg. wird das Tetramethyltriamidobenzol in *Acetylamidotetramethylphenylendiamin*, tafelförmige Krystalle aus Lg., F. 85°, verwandelt. Benzoylchlorid u. Tetramethyltriamidobenzol bilden in äth. Lsg. ein öliges Benzoat, welches durch Pikrins. in Form des *Benzoylamidotetramethylphenylendiaminpikrats*, hellgelbe Prismen aus Ä., F. 128°, ll. in Aceton, Chlf., Methylalkohol, l. in Bzl., A. und W., wl. in Ä., Lg., CS_2 u. CCl_4 niedergeschlagen wird. Durch HCl u. Kaliumcyanat wird das Tetramethyltriamidobenzol in *Tetramethyldiamidophenylharnstoff*, $C_{11}H_{18}N_4O$, Nadelchen aus Bzl., F. 173°, l. in Chlf., Ä., CCl_4 , unl. in Lg., durch Phenylcyanat in *asym. Tetramethyldiamidocarb-anilid*, $C_{17}H_{22}N_4O$, Prismen aus Ä., F. 175°, unl. in Lg., durch Phenylenfö in *asym. Tetramethyldiamidosulfocarb-anilid*, $C_{17}H_{22}N_4S$, Krystalle aus PAe., F. 143°, l. in CS_2 , Chlf., A., Bzl., CCl_4 und Lg., unl. in Ä., durch Benzolsulfochlorid und Na_2CO_3 in *Tetramethyldiamidobenzolsulfanilid*, $C_{16}H_{21}O_2SO_2$, Prismen aus Lg., F. 84°, übergeführt. Das Urethan aus Tetramethyltriamidobenzol, Chlorkohlensäureester u. Na_2CO_3 ist flüssig und wird daher durch Pikrins. in Form des *Tetramethyldiamidophenylurethanpikrats*, $C_{12}H_{19}O_2N_3 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$, hellgelbe Blättchen aus A.-Ä., F. 167°, niedergeschlagen. Mit Essigsäureanhydrid reagiert das Amidotetramethylphenylendiamin nach der Gleichung:





doch wird das hierbei entstehende Imidazol nicht näher charakterisiert. *Tetramethyl-m-phenylendiaminazobenzolsulfosture*, braunrote M., F. 189°, in bekannter Weise dargestellt, ist unl. in Aceton u. kann zu der Ausgangsbasis zurückgespalten werden. — Wird α -Diamidodimethylamin, Kp_{90} . 188°, Kp_{100} . 218,9°, dessen Chlorhydrat bei 225°, dessen Bromhydrat bei 207°, u. dessen Jodhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot 2\text{HJ} + \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, bei 190° schm., in Form seines Bromhydrats mit Methylalkohol bei 130–140° und dann mit NH_3 bei 190–195° behandelt, so entsteht α -Hexamethyltriamidobenzol, Kp_{90} . 184°, Kp_{100} . 210°, dessen Jodmethylat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2(\text{CH}_3)_6 \cdot 3\text{CH}_3\text{J} + 2\text{CH}_3\text{OH}$, bei 164° schm. Dieselbe Hexamethylverb. u. deren Jodmethylat erhält man durch analoge Rkk. aus dem Amidotetramethylphenylendiamin, wodurch für diese Verb. die Stellung $\text{N} : \text{N} : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$ erwiesen ist. Mit HNO_3 bildet das Tetramethyl-m-phenylendiamin in H_2SO_4 -Lsg. ein *Dinitrotetramethylphenylendiamin*, Krystalle aus verd. A. oder verd. Essigs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3110–19. 10/1. [20/12. 1897.] Berlin. II. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

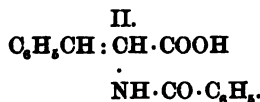
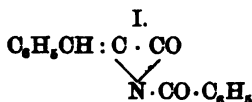
Joh. Pinnow, *Die Reduktion des m-Nitrodimethyl-p-toluidins*. Das *m-Nitrodimethyl-p-toluidin* aus Dimethyl-p-toluidin u. salpetriger S. bildet sechseckige Säulen, F. 24,5–25°, u. liefert bei der Reduktion mit Zinn u. HCl neben *Dimethyltoluylendiamin* einen chlorhaltigen, noch nicht näher charakterisierten Körper u. eine hochsiedende Verb., welch' letztere besonders reichlich entsteht, wenn die Reduktion bei höherer Temperatur durchgeführt wird. Diese hochsd. Verb. bildet dünne Prismen aus Ä., F. 94,5–95,5°, Kp_{100} . 301°, liefert eine Quecksilberchloriddoppelverb., F. 206 bis 207°, ein Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, welches wasserhaltig bei 110°, wasserfrei bei 214–215° schm., und entspricht nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$, auf welche Formel auch die Analysen ihres Pikrates $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ stimmen. Da diese Verb. weder mit salpetriger S., noch mit Essigsäureanhydrid reagiert, nur mit 1 Mol. HCl ein Salz bildet und eine in HCl wl. Quecksilberchloridverb. liefert, so wird dieselbe vom Vf. als *n,m-Dimethylbenzimidazol* angesprochen. Diese Formel kann durch die folgende Synthese des *n,m-Dimethylbenzimidazols*, bei welcher ein mit dem oben erwähnten identisches Prod. entsteht, bewiesen werden. Durch Oxydation von Nitrodimethyltoluidin mit Chroms. wird das Nitromethyltoluidin von GATTERMANN dargestellt u. über sein Chlorhydrat gereinigt. Wird das Methyltoluylendiamin mit Ameisens. gekocht, so entsteht ein mit der oben beschriebenen Verb. identisches Dimethylbenzimidazol. — Auch bei der Reduktion des *m-Nitromethyltoluidins*, des *o-Nitrodimethylanilins*, des Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethans und des Nitromethylxyldins entstehen analoge Benzimidazole. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3119–22. 10/1. [20/12. 1897.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) FROMM.

F. A. H. Schreinemakers, *Über einige Amide aromatischer Sulfonsäuren*. Wie alle bekannten Monomethylamide niedrigere FF. haben als die entsprechenden einfachen Säureamide, so auch die Methylamide *m-Xylol-*, *Mesitylen-* u. *Pseudocumol-sulfonsäure*. Die Dimethylamide schm. im allgemeinen niedriger als die Monomethylamide; es giebt indessen Ausnahmen, u. zu diesen gehört das Dimethylamid der *Pseudocumolsulfonsäure*, welches höher schm. als das Methylamid.

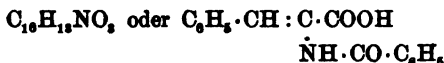
Zur Bereitung der Säureamide schüttelt Vf. die betreffenden Amine mit Ä. und der Hälfte der berechneten Säurechloridmenge. Ist diese Rk. zu Ende, so setzt Vf. durch die berechnete Menge KOH das an HCl gebundene Amin in Freiheit und schüttelt mit der zweiten Hälfte Säurechlorid. So werden bereitet aus dem *Mesitylen-sulfonsäurechlorid* von HOLTMEYER, *Mesitylensäureamid*, Nadeln aus Ä., F. 141

bis 142°, *Mesitylensäuremethylethylamid*, Nadeln aus A., F. 89—90°, *Mesitylsulfonsäuredimethylamid*, Nadeln aus verd. A., F. 45°, *Mesitylsulfonsäureäthylamid*, Krystalle aus A., F. 75°. Alle die Amide, welche noch sauren Charakter haben, geben, in alkoh. Lag. erst mit 1 Mol. KOH, dann mit 1 Mol. AgNO₃ behandelt, weisse unl. Silbersalze. Aus dem Pseudocumolsulfonsäurechlorid, (CH₃·CH₂·CH₂·SO₂Cl = 1.3.4.6) von KADLOFF, F. 61—62°, werden erhalten, *Pseudocumolsulfonmethylethylamid*, F. 90—91°, u. *Pseudocumolsulfondimethylamid*, F. 115—116°, deren Molekulargewichte bestimmt werden, sowie *Pseudocumolsulfonäthylamid*, F. 88°. Aus dem *m*-Xylolsulfonsäurechlorid von JACOBSEN werden dargestellt *m*-Xylolsulfonmethylethylamid, F. 43°, u. *m*-Xylolsulfondimethylamid, F. 35°. — Das Natriumsalz der Benzoylphenol-sulfons. von ENGELHARDT u. LATSCHINOW wird dann PCl₅ bei 80° in *Benzoylphenol-p-sulfonsäurechlorid*, C₆H₅·COO·C₆H₄·SO₂Cl, Krystalle aus A., F. 115—116°, verwandelt, letzteres durch NH₃ in *Benzoylphenol-p-sulfonsäureamid*, C₆H₅·COO·C₆H₄·SO₂NH₂, F. 234—236°, übergeführt u. dieses durch Kochen mit Ätzbaryt zu *Phenol-p-sulfonamid*, HO·C₆H₄·SO₂NH₂, F. 176—177°, verseift. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 16. 411—24. 15/1. Leiden. Univ.-Lab. f. organ. Chem.) FROMM.

E. Erlenmeyer jun., *Über eine merkwürdige Umwandlung einer α-Ketonsäure in die zugehörige α-Amidosäure*. Wie Vf. früher gezeigt hat entsteht aus Benzaldehyd u. Hippurs. das Laktimid I. u. aus diesem die S. II., welche von Vf. als *α-Benzoylamidoximmsäure* angesprochen wird:



PLÖCHL hat diesen Verbindungen früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2815) andere Konstitutionen zugeschrieben; Vf. hat indessen die Formel II. der Benzoylamidoximmsäure einmal durch Reduktion zu Benzoylphenylalanin u. dann durch Spaltung in Benzamid u. Phenylbrenztraubens. sicher gestellt. — In der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich Vf. mit den Verbindungen, welche PLÖCHL aus der *α-Benzoylamidoximmsäure* II., F. 225°, durch NH₃ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1616) und aus Phenylbrenztraubensäure und NH₃ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 3171) erhalten hat. Hierbei wird festgestellt, daß die Verb. F. 187°, welche PLÖCHL aus Benzoylamidoximms. u. die Verb. F. 189—190°, welche derselbe Autor aus Phenylbrenztraubens. erhalten hat, identisch sind. Beide Prodd. gehen durch verd. HCl oder NaOH in die S. F. 131° über, welche gleichfalls aus Benzoylamidoximms. u. NH₃ entsteht. Diese S., F. 131°, soll nach PLÖCHL der Formel:



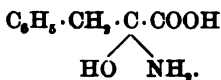
entsprechen. Da die Verss. des Vf.'s indessen ergeben, daß bei der Einw. von NH₃ auf die Benzoylamidoximms. II., F. 225°, alles Benzamid glatt u. quantitativ abgespalten wird, kann die S. F. 131° nicht wohl diesen Rest noch enthalten. Vf. spaltet daher die S. F. 131° durch konz. HCl bei 150° u. vermag dabei je ein Mol. HCl-Phenylalanin u. Phenyllessigs. zu erhalten, demnach kommt der S. F. 131° die Formel C₁₇H₁₇NO₃, auf welche die Analysenzahlen gleichfalls stimmen, zu: Die S. C₁₇H₁₇NO₃, F. 131°, zerfällt durch HCl nach der Gleichung:



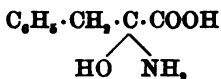
Nach diesen Ermittlungen kommt der S. C₁₇H₁₇NO₃, F. 131°, die Konstitutionsformel:



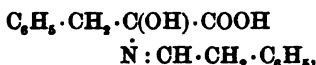
zu u. das Amid F. 189—190° entspricht der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, eines Amides der S. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Die Entstehung der Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ erklärt Vf. wie folgt. Phenylbrenztraubens. u. NH_3 vereinigen sich zu:



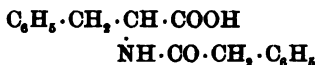
Die letztere Verb. zerfällt bei der Rk. zum Teil in W., NH_3 , CO_2 u. Phenyläthylaldehyd. Der Phenyläthylaldehyd kondensiert sich mit dem noch unveränderten Körper:



zu der Verb.:

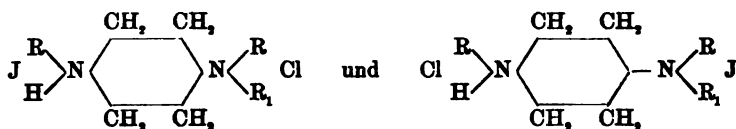


welche sich alsbald in die S.:



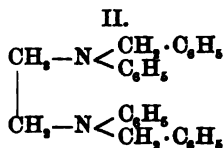
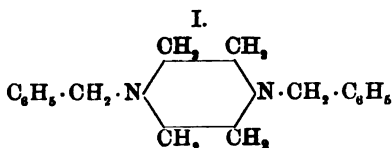
umlagert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2976—81. 10/1. [8/12. 1897.] Straßburg i/E.)
FROMM.

Willem van Rijn, *Untersuchungen über das Auftreten von Stereoisomeren bei einigen Piperazin- und Äthylendiaminderivaten*. Es sind zahlreiche Fälle von Stereoisomerie bekannt bei Anwesenheit zweier relativ unsymmetrischer C-Atome, noch nicht dagegen bei Ersatz der C- durch N-Atome. Vf. studierte zu diesem Zweck die Alkylierungsprodd. des Piperazins. Tetraalkylierte Piperazoniumbasen, welche dem Typus der Hexahydroterephthals. entsprechen würden, sind nicht darstellbar, nur eines der N-Atome ist befähigt, Halogenalkyl anzulagern. Diese letzteren Verb. können zwar noch S. binden, aber es gelang Vf. nicht, die Strukturisomeren:



zu fassen. Ebensowenig gelang es Vf., Stereoisomerie nachzuweisen bei s. Methyläthylpropyläthylendiaminen.

Experimenteller Teil. *Dibenzylpiperazin* (I.). Kann dargestellt werden entweder durch Einw. von 2 Mol. Äthylenbromid auf 2 Mol. Benzylamin bei Wasserbadtemperatur oder besser durch Einw. von Benzylchlorid auf Piperazin. Schöne Nadeln (aus A.), F. 91—92°, unl. in W., l. in Ä., A., Chlf., Bzl., Lg., CS_2 . — Das Chlorid bildet tafelförmige Krystalle, die in W. wl. sind. Mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FeK_4Cy_6 ,

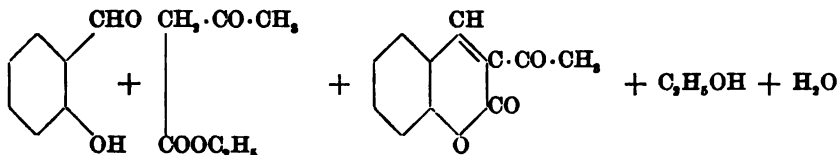


AuCl_3 und PtCl_4 entstehen Ndd. Das Nitrat krystallisiert in glitzernden Blättchen, F. 155°, das Bromid in kleinen Nadeln. Das Sulfat ist sehr II.

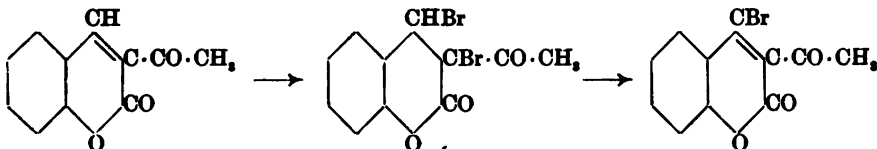
Gelegentlich dieser Unters. stellte Vf. durch Einw. von Benzylchlorid u. konz. Kalilauge auf Äthylendiphenyldiamin das Dibenzyläthylendiphenyldiamin (II.) dar. Farblose Krystalle (aus Bzl.), F. 134—135°. Ein Nitrosoderivat hiervon konnte Vf. nicht erhalten.

Die Monoalkylhaloide des Dibenzylpiperidins werden leicht erhalten durch Erwärmen der Komponenten auf dem Wasserbad. — *Dibenzylpiperazinmonojodmethylat*, kleine Prismen (aus A.), F. 217°. — *Dibenzylpiperidinmonojodäthylat*, weisse Nadeln (aus h. W.), F. 197°, l. in A., Methylalkohol, Chlf. und CS_2 , swl. in Ä., Aceton, Lg. und Bzl. — *Dibenzylpiperazinmonojodpropylat*, gelbe Nadeln, zers. bei 260°, wl. in A. — *Dibenzylpiperidinmonobromisobutylat*, farblose Krystalle (aus h. W.), F. 195 bis 196°, l. in A., Chlf. und Aceton, unl. in CS_2 , Ä., Bzl. und Lg. (Forts. folgt.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. 10. 5—16. Januar.) MUHLERT.

E. Rap, Über das α -Acetylcumarin. Werden gleiche Moleküle Salicylaldehyd u. Acetessigeste mit der viertfachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, so bildet sich nach der Gleichung;



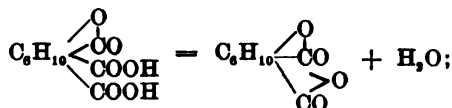
α -Acetylcumarin, weisse, lange Nadeln aus A., F. 123—124°, wl. in W., welches mit Jod und KOH Jodoform liefert (Beweis für die $:\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe). Mit Phenylhydrazinacetat reagiert das Acetylcumarin in alkohol. Lsg. unter B. eines Phenylhydrazons, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, orangefelbe Nadeln aus A., F. 181—182°. Brom in CS_2 -Lsg. wird von Acetylcumarin zunächst addiert; das dabei entstehende Prod. spaltet aber alsbald wieder HBr ab, so daß nach dem Schema:



β -Brom- α -acetylcumarin, lange Krystalle aus A., F. 161—162°, entsteht, welches bei der Kalischmelze Salicylsäure liefert. — Der zwischen 100 u. 194° übergelende geringe Anteil eines Salicylaldehyds, lieferte bei der Behandlung mit Acetessigeste und Essigsäureanhydrid große Prismen, F. 103—104°. Eine Verb. von demselben F. $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, hat bereits PERKIN aus Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 150° erhalten. Die Verb. des Vf., F. 103—104° liefert ein Phenylhydrazon von dem F. 142°, welches auch dem Phenylhydrazon des Salicylaldehyds zukommt (Gaz. chim. ital. 27. II. 498—502. 8/1. [20/8. 1897.] Palermo. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

J. Brött, Untersuchungen über die Konstitution des Camphers und seiner Derivate. IV. Abhandlung. Die Camphoronsäure (Fortsetzung), Camphoransäure und β -Oxycamphoronsäure. Die vom Vf. gegebene Formulierung der Camphorons. als Trimethylcarballyls., $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 3047; C. 94. I. 324), wird durch die folgenden Unters. bestätigt. Die beiden Chloride der Anhydrocamphorons. (s. LIEBIG's Ann. 212. 98; C. 96. II. 541)

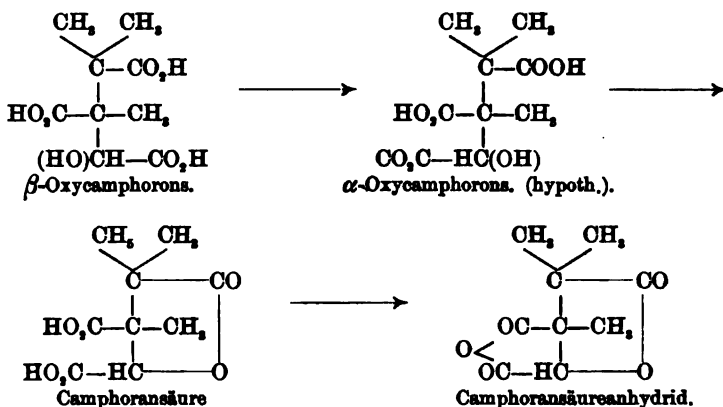
sind wahrscheinlich nicht struktur-, sondern stereoisomer (vgl. die Dimethyltricarballys. von ZELINSKY und andere). Das α -Chlorid geht durch Vakuumdestillation in das β -Chlorid über; durch Anilin entsteht aus beiden dasselbe Anilid und durch Brom die gleichen bromierten Anhydrocamphoronsäurechloride; gegen die stereochemische Auffassung spricht das Verhalten gegen Methylalkohol (LIEBIG's Ann. 292. 98). Während die Camphorons. u. ihr Anhydrid keine Bromderivate geben, werden die Anhydrocamphoronsäurechloride beide leicht in dasselbe Gemisch eines krystallinischen und eines öligen Bromanhydrocamphoronsäurechlorids übergeführt. Das feste Chlorid (F. 168°) liefert beim Kochen mit W. nur *Camphoronsäure*, eine zweibasische Laktons., das ölige β -*Oxycamphoronsäure*, eine Oxytricarbons., neben etwas Camphorons., die wohl nur von nicht zu trennendem festen Chlorid herrührt. Bei der Dest. im Vakuum lagert sich das fl. zum Teil in das feste um. Camphorons. geht beim Erhitzen im Vakuum in ihr Anhydrid über:



dasselbe Anhydrid entsteht aus β -Oxycamphorons. bei höherer Temperatur:



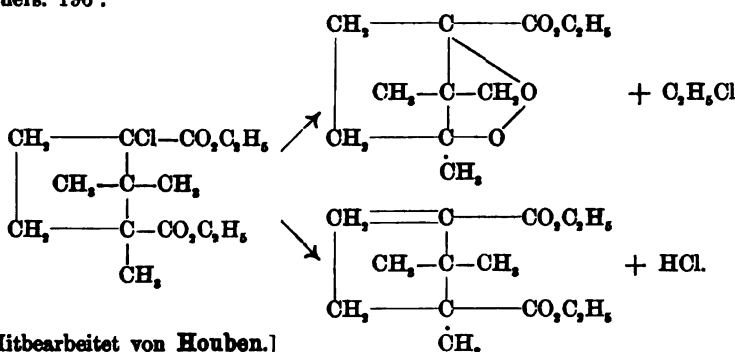
Trotzdem ist sie nicht die der Camphorons. entsprechende Oxy., da sie nur aus dem fl. Chlorid entsteht. Die zur Camphorons. gehörige Oxy. wurde nicht erhalten; bei höherer Temperatur wird sie durch Kali ebenso wie β -Oxycamphorons. glatt zu Trimethylbernsteins. u. Oxals. gespalten. Die zur Camphorons. gehörige unbeständige α -Oxycamphorons. u. die β -Oxycamphorons. sind wahrscheinlich stereoisomer, ebenso wie die gebromten Chloride, aus denen sie entstehen (vgl. die Trioxyglutarss. von FISCHER und PILOTY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 4223; 27. 3212). Folgende sterische Formeln erklären die beschriebenen Rkk.:



Auch die Abspaltung von CH_2Br aus Bromanhydrocamphoronsäureester unter B. des Laktontinges bestätigt die Laktonnatur der Camphoronsäure (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 515).

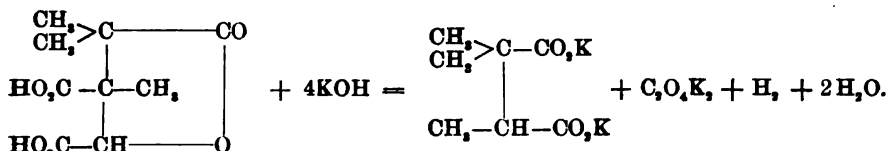
[Anm. *Chlorcamphersäurediäthylester* liefert analog beim Erhitzen *Camphansäurediäthylester* u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, daneben findet aber auch Abspaltung von HCl statt, und man erhält (gerade wie aus γ -Chlorisocaproonsäureester auch Brensterebinsäureester

entsteht) einen *Dehydrocamphersäurediäthylester*, Kp. 140°; F. der ungesättigten Camphers. 196°.



Mitbearbeitet von Houben.]

Nach alldem ist die Camphorans. eine zweibasische Laktone., $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, der Monomethylester $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, beide verlieren das W. schon bei 100°; der Dimethylester krystallisiert ohne W., $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{CH}_3)_2$. Der Name α -Oxycamphoronsäure (KACHLER, Monatshefte f. Chemie 9. 726; C. 88. II. 1465) ist durch Camphorans. zu ersetzen. — Camphorans. und β -Oxycamphorons. liefern beim gelinden Schmelzen mit KOH 85% und 95% der Theorie an *Trimethylbernsteinsäure* (vergl. die Spaltung der Oxydimethyltricarballys. von BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2795; C. 97. I. 96):



I. *Anhydrocamphoronsäureamid*, $\text{C}_9\text{H}_{11}(\cdot\text{CO} > \text{O}) \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$, entsteht sowohl aus dem α - wie aus dem β -Anhydrocamphoronsäurechlorid durch Anilin in Bzl. oder Ä. Warzenförmige Aggregate von Krystallen aus Bzl., F. 202–203°.

II. *Bromanhydrocamphoronsäurechloride*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}(\cdot\text{CO} > \text{O}) \cdot \text{COCl}$. Weder Camphorons., noch Anhydrocamphorons. läßt sich in Bromsubstitutionsprodd. verwandeln, wohl aber liefern die beiden Chloride durch Brom bei 120° dasselbe Gemisch zweier bromierter Chloride, das durch Ä. getrennt wird. 1. In Ä. wl. *Bromanhydrocamphoronsäurechlorid*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{BrCl}$; trübe, meßbare, monosymmetrische (A. Fock) Krystalle aus Bzl.; F. 168; im Vakuum unzers. sublimierbar. Liefert beim Kochen mit W. nur Camphorans. 2. In Ä. ll. *Chlorid*; wurde nicht krystallisiert u. immer mit dem wl. Chlorid u. Anhydrocamphoronsäurechlorid gemischt erhalten; läßt sich nicht durch Dest. reinigen, da es dabei z. T. in das isomere Chlorid übergeht. Giebt mit W. gekocht neben Camphorans., β -Oxycyanphorons.; Trennung nach KACHLER.

III. *Bromanhydrocamphorons.*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}(\cdot\text{CO} > \text{O}) \cdot \text{COOH}$. B. aus dem Chlorid, F. 168°, durch Lösen in h. Eg., von unverändertem Chlorid durch k. Sodalg. getrennt. Krystalle aus Bzl.; F. 154°. Wird durch k. Sodalg. unverändert gelöst u. giebt mit h. W. nur Camphorans. (vgl. dagegen ASCHAN. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28; C. 95. I. 491.)

IV. *Bromanhydrocamphoronsäuremonomethylester*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}(\cdot\text{CO} > \text{O}) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$.

Das bromierte Chlorid, F. 168°, liefert bei kurzem Kochen mit Methylalkohol einen

(α -) Ester, der bei längerem Stehen der Reaktionsfl. oder beim Behandeln mit CH_3OH und HCl in einen isomeren (β -) Ester übergeht; daneben entsteht Camphoransäuredimethylester. 1. α -Ester; große, kurzprismatische, rhombische (Fock) Krystalle aus Ä.; F. 100° ; Kp. , 177° ohne Veränderung; zl. in Ä. 2. β -Ester; rhombische Tafeln (Fock) aus Ä.; F. 142° ; zwl. in Ä. Zers. sich beim Erhitzen im Vakuum zu Camphoransäureanhydrid, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{CH}_3\text{Br}$.

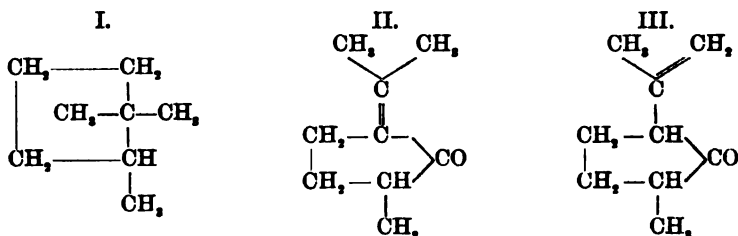
V. Camphoransäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ (α -Oxycamphoronsäure von KACHLER.) Darst. nach Monatshefte f. Chemie 9. 708. Große Krystalle aus W. Gegen HNO_3 sehr beständig; zweibasische S. Durch Erhitzen im Vakuum entsteht das Anhydrid $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$; F. $136-137^\circ$, Kp. , 175° .

VI. Methylester der Camphorans. Der saure und der neutrale Ester werden neben einander durch CH_3OH und HCl erhalten und durch Schütteln der Ä.-Lsg. mit Soda getrennt. Camphoransäuredimethylester, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{CH}_3)_2$; lange Nadeln aus W., oder rhombische Prismen (Fock) aus CH_3OH , F. 111° . Derselbe Ester entsteht aus Bromanhydrocamphoronsäurechlorid durch CH_3OH . Camphoransäuremonomethylester, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot (\text{COOH})(\text{COOCH}_3) + \text{H}_2\text{O}$; rhombisch-sphäroidisch-hemiädrische (Fock) Tafeln; F. $81-83^\circ$; zl. in W. ist eine einbasische S. u. verliert das Mol. W. bei 100° leicht. Der entwässerte Ester krystallisiert aus Ä. tetragonal (Fock); F. 157° . — Der saure Ester wird auch aus Camphoransäureanhydrid durch CH_3OH gebildet.

VII. β -Oxycamphorons., $\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{OH})(\text{COOH})_2$; F. $247-249^\circ$. Darst. nach KACHLER. Wird durch Acetylchlorid in ein Anhydrid, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6$, verwandelt. Bei über 250° verliert sie $2\text{H}_2\text{O}$ und geht in Camphoransäureanhydrid, F. $136-137^\circ$, über.

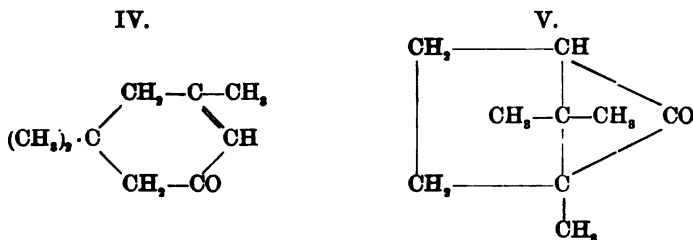
VIII. Umwandlung von Camphorans. und β -Oxycamphorons. in Trimethylbernsteins. Durch Schmelzen der SS. mit KOH bis zum Aufhören des Schäumens, Erkalten, Lösen in W., Ansäuern mit H_2SO_4 und Destillieren mit Wasserdampf wurden 85% und 95% der Theorie an Trimethylbernsteins. gewonnen (Darstellungsweise derselben). Als Calciumsalz isoliert u. daraus mit allen Eigenschaften dargestellt. Im Destillationsrückstand liefs sich Oxals. nachweisen. (LIEBIG's Ann. 299. 131 bis 160. 22/12. [17/8.] 1897. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) RASSOW.

J. Brecht und R. Rübel, Untersuchungen über die Konstitution des Camphers und seiner Derivate. V. Abhandlung. Isoacetophoron und Camphoron. Homocamphers. giebt als Adipinsäurederivat bei der Dest. ihres Calciumsalzes Campher, der daher als substituiertes Ketopenten anzusehen ist. (Anm.: Der Wassergehalt des homocamphersauren Calciums wurde bei einer Neubestimmung von SEARS zu 6 Mol. gefunden; die Homocamphers. von BRECHT ist also in jeder Beziehung identisch mit der von HALLER.) Die Camphers. liefert bei derselben Rk. ein Phoron $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, das „Camphoron“; da sie ein Glutarsäurederivat ist, während das Camphoron sich vom



Ketopenten ableitet, muß dabei eine Aufspaltung des Campher-moleküls stattfinden, es enthält nicht mehr den für alle wahren Campher-derivate charakteristischen „Camphocanring“ (I.) (vgl. „Piceanring“, O. BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2775; C. 97. I. 95), sondern hat die Formel II. oder III. (LIEBIG's Ann. 299. 1; C. 96. I. 163).

Vff. haben gefunden, daß das aus Aceton durch alkal. Mittel hergestellte Phoron, das „*Isoacetophoron*“, nicht mit Camphoron identisch ist, u. haben seine Konstitution aufgeklärt. Es hat die von GILLET (Bull. Acad. roy. Belgique 27. 120 u. 137) aufgestellte Formel IV. Die Krystallmessungen im Folgenden sind von A. FOCK.



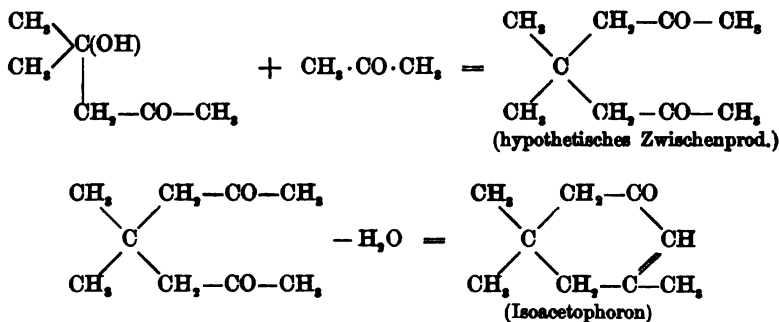
A. Darstellung des Isoacetophorons. Isoacetophoron wurde dargestellt aus Aceton durch Calciumoxyd (VOELKEL, LIEBIG's Ann. 82. 63) u. durch Natriumäthylat bei Ggw. von Ä. (FITTIG, LIEBIG's Ann. 110. 35); es wurde isoliert durch fraktionierte Dest. im Vakuum. Beide Prodd. waren identisch; Ausbeute 5—10% des Acetons; Kp_{10} . 89°, Kp_{17} . 100°. Nebenher entstand Mesityloxyd, Mesitylen und ein Öl, Kp_{16} . 118°.

B. Derivate des Isoacetophorons. I. *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{20}N_2$. B. durch Phenylhydrazinacetat in A. von 50%. Lange, hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 68°; an der Luft in trockenem Zustande sehr unbeständig. — II. *Oxim*, $C_9H_{15}NO$. B. durch NH_4OCl und Soda in verd. alkoh. Lsg. bei einstündigem Kochen. Es entstehen zwei isomere Oxime, die durch verd. A. oder Ä.-Pae. getrennt werden. Hexagonale Nadeln, F. 75—76° (Hauptmenge), u. trikline Nadeln, F. 99—100° (A. Fock). Beide Oxime sind sehr beständig; sie lassen sich mit Wasserdampf u. im Vakuum unzersetzen destillieren, aber nicht durch Dest. trennen; sie lassen sich nicht in einander umwandeln und sind vielleicht von isomeren Isoacetophoronen abzuleiten (s. u.).

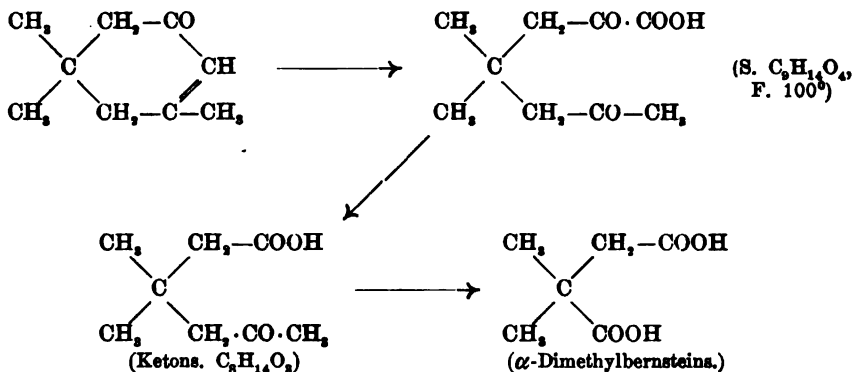
C. Oxydation des Isoacetophorons. Die Oxydation wurde in verd. wässr. Lsg. durch Kaliumpermanganat in der Kälte ausgeführt; verbraucht reichlich 2 Mol. $KMnO_4$; die Prodd. wurden durch Vakuumdest. getrennt. I. *Krystallinische einbasische Säure*, $C_9H_{14}O_4$. Wasserhelle, ziemlich große Tafeln (rhombisch, hemimorph) (Fock), aus W. oder Ä. mit PAe., F. 99—100°, Kp_{14} . 195—210°; ll. in fast allen organ. Mitteln u. in W. ($C_9H_{14}O_4$)Ca + 2H₂O, Krystalle aus W.; zers. sich bei ca. 180°. — II. *Einbasische flüssige Monoketonsäure*, $C_9H_{14}O_3$, Kp_{11} . 145—147° (durch das Kalksals gereinigt); reagiert sauer und giebt krystallinische Salze, einen Ester, ein beständiges Oxim und ein unbeständiges Phenylhydrazon. ($C_9H_{14}O_3$)Ca + 2H₂O; krystallisiert aus W. *Oxim*, $C_9H_{15}O_3N$; B. aus dem Natriumsalz durch NH_4OCl ; kleine Blättchen aus Ä. durch PAe.; ll. in fast allen organischen Mitteln. — *Äthylester*, $C_9H_{16}O_3 \cdot OC_2H_5$, farblose Fl.; Kp_{14} . 104°. — III. *Lakton*, $C_9H_{12}O_3$, aus der Fraktion Kp_{14} . 75—100° nach Entfernung der SS. durch Sodalsg. Farblose Fl.; Kp_{14} . 80°. Wird durch h. W. und h. Sodalsg. nicht verändert; reduziert $KMnO_4$ u. addiert Brom; konz. Kalilauge löst erst bei 40—50° zu einem Salz, das beim Ansäuern die Ketons., $C_9H_{14}O_3$, liefert. Das Lakton entsteht wahrscheinlich aus dieser S. durch die häufige Dest. — IV. *Zweibasische krystallinische Säure*, $C_9H_{10}O_4$ (*α-Dimethylbernsteinsäure*). Aus den niedrig sd. Fraktionen in kleinen Krystallen ausgeschieden. F. 139—140°; Anhydrid, Kp_{11} . 110°; Anil, F. 85—86°.

D. Oxydation der Ketomonocarbonsäure, $C_9H_{14}O_3$. Das Lakton wurde in die Ketos. verwandelt und die S. mit reichlich 1 Mol. $KMnO_4$ oxydiert. Es entstand *α-Dimethylbernsteins.*, F. 139°.

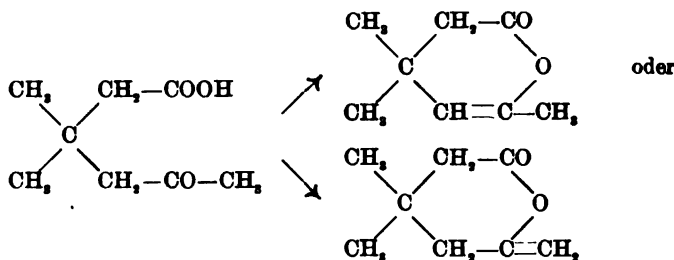
Schlussfolgerungen. Keine der früher aufgestellten Formeln der Phorone erklärt die beschriebenen Rkk., vor allem die B. der α -Dimethylbernsteinsäure. Vf. geben dem Isoacetophoron eine Ketohexenformel, die wie folgt zu stande kommt (vgl. KNÖVENAGEL, LIEBIG's Ann. 297. 134; C. 97. II. 702. B. von Isoacetophoron aus Mesityloxyd und Acetessigester):



Die Oxydation erfolgt nach dem Schema:



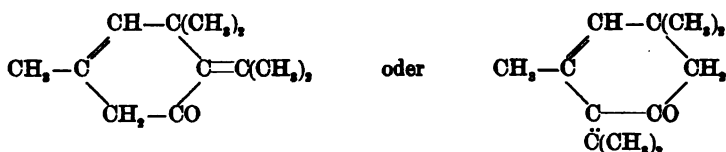
Das Laktone $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ ist ein δ -Laktone u. wird aus der S. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ durch Übergang in die Enolform und Abspaltung von W. gebildet:



Bemerkenswert ist die Beständigkeit des Laktone gegen W., h. Sodalg. und k. Kalilauge. — Da das Isoacetophoron zwei Oxime liefert, die sich nicht in einander überführen lassen, so ist ihm vielleicht ein Isomeres beigemischt, das aus dem hypothetischen Zwischenprodukt durch eine der Wasserabspaltung vorausgehende Enolisierung entsteht, wobei zwei Möglichkeiten sind:

BREDT u. RÜBEL (s. das vorst. Ref.) gelangen, läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß Isophoron ein Gemisch beider Verbb. ist.

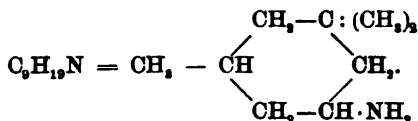
II. Xyliton (vgl. PINNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 586) hat die Konstitution:



da es eine Benzalverb. giebt. Es liefert bei der Oxydation die Zersetzungsprodd. des Isophorons und des Acetons: α -Dimethylbernsteins., Essigsäure und CO_2 . Vgl. die Entstehung von Desoxymesityloxyd, HARRIES u. HÜBNER, LIEBIG's Ann. 296. 295; C. 97. II. 576.

III. Campherphoron reagiert nicht glatt mit Brom (KÖNIG u. EPPENS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 870; C. 93. I. 888), es addiert aber H_2SO_4 zu einer Dihydrocampherphoronsulfons., $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$. Aus dieser entsteht durch Abspaltung von schwefliger S. ein neues (β -) Campherphoron. Die Lage der Doppelbindung steht in beiden Campherphoronen noch nicht fest. Beide reagieren mit Benzaldehyd; die β -Verb. unter B. eines Prod. $(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O})_2\cdot\text{CHC}_6\text{H}_5$. Da die Campherphorone kein CH_2 zum CO benachbart enthalten (s. das vorst. Ref.), so muß diese Rk. anormal verlaufen. Acetophoron läßt sich nicht mit Benzaldehyd kondensieren.

Experimenteller Teil. I. Isophoron. Zur Darst. läßt man Aceton (1 l) mit noch alkoholhaltigem, aber erstarrtem Na-Äthylat 10 Tage stehen, trocknet und destilliert im Vakuum. Bei 15–16 mm Druck ist dann das Mesityloxyd in den Fraktionen 30–50°, das Isophoron in 90–110°, das Xyliton in 120–130°. Die isophoronhaltigen Anteile befreit man von Mesityloxyd durch Suspensieren in W. und Einleiten von SO_2 . Mesityloxyd verbindet sich damit in 20 Stunden, Isophoron erst in 14 Tagen. Ausbeute 14% des Acetons an reinem Isophoron, Kp. 98–100°. *Isophoronbromid*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OBr}_2$, leicht zers. Öl, in Eg. dargestellt. Isophoron addiert HBr nicht leicht. — *Trimethyl-1,3-cyklohexanon-5-sulfonsäure-1*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{SO}_3\text{H}$. Aus Isophoron durch 14-tägiges Behandeln mit SO_2 und W. und Eindampfen mit Soda entsteht das Natriumsalz $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$, weiße Krystallmasse; sl. in W. und A. $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, schöne Krystalle aus W. durch A. — *Methylisobutylketonsulfonsaures Barium*, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}\cdot\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, aus dem mesityloxydhaltigen Isophoron durch SO_2 und Eindampfen der Lsg. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gewonnen. Schöne, glänzende, weiße Blätter, sl. in W. und h. A. Das *Silbersalz* ist in W. sl. und sehr zers. — *Methylisobutylketoximsulfonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{NOH})\cdot\text{SO}_3\text{H}$. Große Krystalle aus A.; F. 185–190° unter Zers.; sl. in W., wl. in A., swl. in Ä. Salze: $\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{NOH})\cdot\text{SO}_3\text{Na}$, B. aus dem Ba-Salz der Ketons. durch NH_4OCl u. Na_2CO_3 ; schöne, weiße Nadeln aus A., zers. bei 218°. $[\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{NOH})\cdot\text{SO}_3]_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, schöne Blättchen aus A.; zers. bei 200°. — Das *Phenylhydraxon* der Methylisobutylketonsulfons. bildet dunkelrote Nadeln, ließ sich aber nicht reinigen. — *Anormales Oxim des Isophorons*. Die Vers., ob das anormale Oxim von zu hohem Stickstoffgehalt und dem F. 76–78° durch Addition von H_2NOH an die Doppelbindung unter B. von $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2$ zu stande gekommen sei, haben zu keinem Resultate geführt. — *Trimethyl-1,3-amino-5-cyklohexan (Dihydroisophorylamin)*:



Während durch Reduktion mit Na und A. aus Isophoron, Isophorylamin entsteht, erhält man durch Kochen mit Ammoniumformiat die *Formylverb.* des *Dihydroisophorylamins*, die man mit konz. Salzs. zerlegt. Wasserhelles, stark basisch riechendes Öl; Kp. 183—185°. Chlorhydrat, weiße Krystallmasse, ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Neutrales Oxalat, $(C_9H_{17}\cdot NH_2)_2C_2O_4H_2$, weiße Blättchen; F. 221,5°, unl. in A., unl. in Ä. Der *Harnstoff*, $C_9H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, durch KOCN aus dem Chlorhydrat; schöne Krystalle aus A.; F. 125—125,5°. — Die Oxydation des Isophorons wurde mit unterbromigsaurem Kalium begonnen und, da die Prodd. nicht zu reinigen waren, mit $KMnO_4$ zu Ende geführt. Die sauren Prodd. wurden bei 15 mm destilliert und in Fraktionen von 100—155° und 155—190° aufgefangen. Beide erstarren; Fraktion I, F. 139,5—140,5°, ist *a-Dimethylbernsteins.*; Fraktion II ist eine *S. C₉H₁₈O₄* (isomer mit Terpenyls.). Große, rhombische (?) Tafeln aus W., oder Prismen aus Bzl.; F. 102—103°; all. in W., A., Ä., h. Bzl. Ist eine einbasische S. — *m-Nitrobenzylidenisophoron*, $C_{16}H_{17}NO_2$. Das Kondensationsprod. von Isophoron mit Benzaldehyd lässt sich nicht reinigen, das mit m-Nitrobenzaldehyd (durch HCl) wird neben harzigen Prodd. krystallinisch gewonnen. Schwefelgelbe, zentrisch zu Kügelchen vereinigte Nadeln aus Chlf. + PAe.: F. 159—161°; ll. in den meisten Mitteln außer PAe.

II. *Xyliton*, $C_{12}H_{18}O$; Darst. aus dem Semicarbazon (F. 174—178°) besser durch direkte Fraktionierung der bei 110—140° sd. Tle. des Rohisophorons. Ziemlich schwerflüssiges, gelbliches Öl von Geraniumgeruch; Kp.₁₄. 120—122° (vgl. PINNER. Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 586.) Addiert Brom zu einer sehr unbeständigen Verb., nicht Bromwasserstoff; reduziert $KMnO_4$. *Oxim*, $C_{12}H_{17}NOH$, helles Öl; Kp.₁₄. 162 bis 164°. Die Oxydation des Xylitons liefert, CO_2 , CH_3COOH , a-Dimethylbernsteins. und eine *S. Kp.₁₄. 200—225°* (*S. C₉H₁₄O₄*, von BREDT u. RÜBEL? s. das vorst. Ref.) — *Benzylidenxyliton*, $C_{16}H_{20}O$. B. aus den Komponenten durch Na-Äthylat. Kaum bewegliches Öl; Kp.₁₄. 230—240°.

III. *Campherphoron*. Zur Trennung des rohen Campherphorons von einem KW-stoff, $(C_9H_{11})_2$ Kp. 121—124°; addiert Brom, reduziert $KMnO_4$ und giebt Nitroderivate) wurden die Öle, Kp.₁₄. 45—100°, 14 Tage mit W. und SO_2 stehen gelassen. Die *Dihydrocampherphoronsulfons.*, $C_9H_{15}O\cdot SO_3H$, wurde als *Ba-Salz*, $(C_9H_{15}O\cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$, isoliert. Das Salz bildet hübsche Krystalle aus A. durch Ä. gefällt; all. in W. und A. — *β-Campherphoron*, $C_9H_{16}O$, entsteht statt Campherphoron aus der alkal. Lag. der Sulfons. durch Wasserdampfdest. Farblose Fl. von Campherphorongeruch; Kp.₁₄. 70—80°. — *β-Campherphoronoxim*, $C_9H_{16}NOH$, Krystalle aus PAe. oder A.; F. 82—82,5°. — Das *Kondensationsprod.* von *β-Campherphoron* mit *Benzaldehyd* bildet ein gelbes, ziemlich bewegliches Öl, Kp.₁₄. 200—205°, von der Formel $C_9H_{12}O = CHC_6H_5$ oder $(C_9H_{12}O)_2 = CH\cdot C_6H_5$. (LIEBIG's Ann. 299. 193—235. 22/12. [29/9.] 1897. Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) RASSOW.

T. H. Norton und H. Loewenstein, *Salze des Dinitro-α-naphtols mit verschiedenen Metallbasen*. Verbb. des Dinitro-α-naphtols mit Metallbasen sind bisher nur in beschränkter Zahl bekannt; Vf. unternahmen ihre Unters. in der Absicht, vielleicht zu Salzen zu gelangen, welche das Calciumsalz des Handels (das Martiusgelb, Manchestergelb) an Löslichkeit übertreffen oder aber neue Farbennuancen ermöglichen. Es ergab sich jedoch, daß die Ggw. des Metalls praktisch ohne jeden Einfluss auf die färbenden Eigenschaften des Dinitro-α-naphtols ist, es entsteht im wesentlichen durchweg immer die gleiche Färbung, wie durch das freie Naphtol selbst oder sein Calciumsalz. Vf. beschreiben folgende Salze des Dinitro-α-naphtols, das sie sich rein (F. 138°) aus dem käuflichen Calciumsalz bereiteten: Lithiumsalz $C_{10}H_6(NO_2)_2OLi$, glänzendes karmesinrotes Pulver, unl. in CS_2 und in Bzl., Magnesiumsalz $[C_{10}H_6(NO_2)_2O]_2Mg$, Zinksalz $[C_{10}H_6(NO_2)_2]_2Zn$, rötliche Krystalle, im Aus-

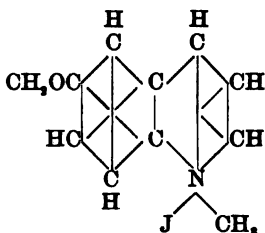
sehen dem Calciumsalz ähnelnd, Kupfersalz $[C_{10}H_6(NO_2)_2O]Cu$, dunkelbraunes, amorphes Pulver, das unlöslichste der bisher bekannten Salze des Dinitro- α -naphtols. Zum Schlufs geben Vff. noch Daten über die Löslichkeit des Ammonium- und Calciumsalzes in W., A. und Ä. (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 923—27. Dezember 1897. [18/1.] Cincinnati. Univ.-Lab.)

ROTH.

T. H. Norton und Irwin J. Smith, *Über verschiedene Aminderivate des Dinitro- α -naphtols und seine Chlorierung*. Vff. beschreiben folgende Aminderivate des Dinitro- α -naphtols, die sie durch Kochen desselben mit wss. oder alkoh. Legg. der betreffenden Amine erhielten: Trimethylamindinitro- α -naphtol $C_{10}H_6(NO_2)_2OH \cdot N(CH_3)_3$, rote Nadeln, F. 190°, Anilinsalz, $C_{10}H_6(NO_2)_2OH \cdot NH_2 \cdot C_6H_5$, gelbliche Krystalle, F. 129°, o-Toluidindinitro- α -naphtol, $C_{10}H_6(NO_2)_2OH \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, gelbe Nadeln, F. 132°, Dimethylamindinitro- α -naphtol, $C_{10}H_6(NO_2)_2OH \cdot N(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$, F. 115°. — Vff. leiteten in sorgsam gereinigtes Dinitro- α -naphtol bei einer Temperatur von 100° mehrere Tage lang trockenes Chlor ein, das entstandene Prod. liefs sich rein nicht gewinnen, doch ergab sich aus der Abwesenheit von Stickstoff und dem Gehalt an Chlor, dafs, entgegen LELLMANN's Annahme in den „Prinzipien der organischen Chemie“, direkte Substitution der Nitrogruppe durch Chlor in aromatischen Verbb. stattfinden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 927—30. Dezember 1897. [18/1.] Cincinnati. Univ.-Lab.)

ROTH.

Ad. Claus und H. Howitz, *Zur Kenntnis der p-Alkoxychinolinalkylate*. Zur Darst. von p-Methoxychinolinjodmethylat von nebenstehender Formel braucht man nicht vom Methoxychinolin auszugehen, sondern man kann beide Methylgruppen in



einer Operation einführen, wenn man p-Oxychinolin mit 1 Mol. Kaliumhydrat u. etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl 2 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Goldgelbe Blättchen oder breite Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus h. W. beim Erkalten. Läßt man so krystallisieren, dafs sich die Substanz aus der noch heifsen Legg. ausscheidet, so erhält man spitze, goldgelbe Nadeln oder Prismen ohne Krystallwasser, F. 235—240° unter Zers. Das gleiche

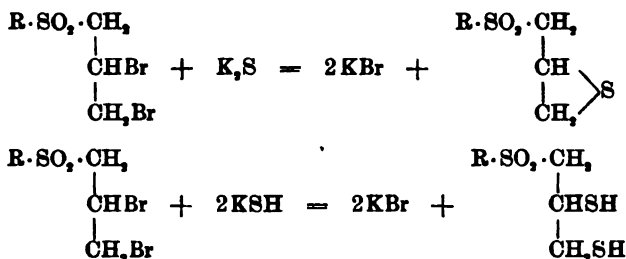
Jodmethylat erhält man aus p-Oxychinolinmethylhydroxyd durch 5—6-stünd. Erhitzen mit Jodmethyl auf 110°. p-Methoxychinolinchlormethylat, $CH_3O \cdot C_8H_6N \cdot CH_2Cl + H_2O$. Aus dem Jodmethylat mit Chlorsilber oder durch Auflösen der quaternären Ammoniumbase in Salzs. Farblose, glänzende, flache Nadeln oder Prismen aus W. Geben ihr Krystallwasser bei 100° ab; sl. in W.; zers. sich bei 234°. Die vorbeschriebenen Methylate geben mit Alkali eine Base, welche, frisch dargestellt, beim Lösen in Salzs. das Chlormethylat regeneriert, beim Stehen aber verharzt. Mit feuchtem Silberoxyd erhält man das p-Methoxychinoliniummethylhydroxyd in gelbroten Krystallnadeln, die jedoch beim Aufbewahren Veränderung erleiden. In alkoh. Legg. wurde mit Silberoxyd p-Oxychinolinmethylhydroxyd erhalten.

p-Äthoxychinolinjodmethylat, $C_2H_5O \cdot C_8H_6N \cdot CH_2J + H_2O$. Aus p-Äthoxychinolin und Jodmethyl beim Stehen oder durch zweistündiges Erhitzen auf 100°. Gelbe, meist konzentrisch gruppierte Nadeln aus W.; zers. sich bei 195—197°. Verlieren bei 100° ihr Krystallwasser. p-Äthoxychinolinchlormethylat, $C_2H_5O \cdot C_8H_6N \cdot CH_2Cl + H_2O$. Aus dem Jodmethylat mit Chlorsilber oder aus der mit Silberoxyd dargestellten Hydroxybase mit Salzs. Kaum gelbliche, dünne, flache Nadeln. Zers. sich bei 200°. Verlieren ihr Krystallwasser bei 100°. p-Äthoxychinolinbrommethylat, $C_2H_5O \cdot C_8H_6N \cdot CH_2Br (+ 2H_2O)$. Durch mehrstündiges Erhitzen von p-Äthoxychinolin mit Bromäthyl und Ä. auf 100°. Wasserfreie, farblose, glänzende, lange

Nadeln. Aus W. kleine, weiße Krystallaggregate mit 2 Mol Krystallwasser, il. in W. und A. Schmilzt gegen 100° im Krystallwasser u. bleibt dann zähflüssig. Bei 210° Zers. *p*-Äthoxychinolinchlorbenzylat, $C_9H_7O \cdot C_9H_7N \cdot C_7H_7Cl + 3H_2O$. Auf beiden Komponenten schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen auf 200°. Farblose, feine, lange Nadeln. Schmelzen bei 96° im Krystallwasser. Durch Zerlegen mit Silberoxyd u. Ausäthern erhält man eine bräunliche, ölige Base, die mit Salzs. das Chlorbenzylat regeneriert; beim Stehen an der Luft scheidet dieselbe schmutzig rotbraune Oxydationsprodd. ab, ist also weniger beständig, als die Methyl-, bezw. Äthylhydroxylbasen. (J. pr. Chem. [2] 56. 438—44. November 1897. Freiburg. Lab. d. Univ.)

POSNER.

J. Troeger u. V. Hornung, *Über die Einw. von alkohol. Kaliumsulfid u. Kaliumsulfhydrat auf symmetrische Dibromsubstitute von Sulfonen*. Die Darst. von Sulfiden, bei denen das Schwefelatom mit beiden Bindungen an ein Radikal gebunden ist, macht vielerlei Schwierigkeiten. So sind die ersten Repräsentanten dieser Körperklasse, das Äthylensulfid und die Propylensulfide, nur in Form von Polymeren bekannt. Vf. untersuchen die Dibromide ungesättigter Sulfone auf ihr Verhalten gegen K_2S und KSH , mit denen dieselben nach folgenden Gleichungen reagieren müßten:



Bei der Einw. von alkoh. Kaliumsulfid auf Phenylallylsulfondibromid ($R = C_6H_5$) entsteht nicht das erwartete Sulfid, sondern eine *Verbindung* $C_{16}H_{20}S_4O_6$, die sich von 2 Mol. des Ausgangskörpers ableitet. Man erhält dieselbe, wenn man 1 bis 2 g des Bromids mit 5—10 ccm A. und der gleichen Menge möglichst konz. Kaliumsulfidslg. versetzt. Nach 16-stündigem Stehen wird W. zugefügt. Seidenglänzende, kleine Blättchen, F. 157—158°, l. in Essigäther, w. Eg. und A., wl. in Ä., unl. in PAe. Durch Oxydation der Verb. $C_{16}H_{20}S_4O_6$ in Eg.-Lsg. mit Kaliumpermanganat entsteht ein *Phenylallyldisulfon* von der Formel I. Weißes, mikrokristallinisches Pulver. Bei 230° noch nicht geschmolzen.

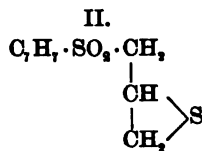
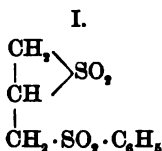
Durch Einw. von alkoh. Kaliumsulfhydrat auf Phenylallylsulfondibromid, entsteht allem Anschein nach das entsprechende Thioglykol, doch gelang es nicht, dasselbe rein darzustellen. Dagegen bilden sich durch Einw. der Merkapptide auf das Bromid leicht folgende Äther. *Phenylsulfonpropylenthioglykolamyläther*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5(SO_2C_{11H_{23}})_2$. Durch tagelanges Kochen von Natriumamylmercaptid in alkoh. Lsg. mit dem Dibromid. Goldgelbes, dickliches Öl. *Phenylsulfonpropylenthioglykolphenyläther*, $C_6H_5SO_2 \cdot C_6H_5(S \cdot C_6H_5)_2$, wird in gleicher Weise erhalten und ist schon bekannt. Der Amyläther ergibt bei der Oxydation mit Permanganat *Allyldiamylphenyltrisulfon*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5(SO_2C_{11H_{23}})_2$. Kleine, schneeweiße Nadeln, F. 120°. Das dem Phenyläther entsprechende Oxydationsprod., das Allyltriphenylsulfon, ist bereits bekannt.

p-Tolylallylsulfondibromid ($R = p$ -Tolyl-) ergibt mit alkoh. Kaliumsulfid das erwartete *p*-Tolylsulfonpropylensulfid von der Formel II. Man läßt 1 g Bromid mit 2 ccm A. und 6 ccm Kaliumsulfidslg. (1 ccm = 0,225 g K_2S) 20 Stdn. stehen und

verd. dann mit W. Schneeweisse, kleine Nadelchen, F. 180—181°, l. in w. A., Essigäther und Eg., unl. in PAe., Ä. und W. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht das *p*-Tolylallyldisulfon, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$. Weißer, amorpher Körper,



der bei 200° noch nicht schm. Das mit Kaliumsulfhydrat entstehende Thioglykol läßt sich wiederum nicht isolieren, wohl aber der *p*-Tolylsulfonpropylthioglykolamyläther, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5(SC_2H_4)_2$, und zwar in analoger Weise, wie bei der Phenylverb. Dunkelgelbes, dickliches Öl. Von gleicher Beschaffenheit ist der entsprechende



Phenyläther. Bei der Oxydation der beiden Äther mit Permanganat entstehen: *Allyl-p-tolyldiamyltrisulfon*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5(SO_2C_6H_5)_2$. Weiße, körnige, undurchsichtige Krystalle aus A., F. 112—113°, ll. in w. A., sl. in Essigäther, wl. in PAe., Lg. und Ä. *Allyl-p-tolyldiphenyltrisulfon*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5(SO_2C_6H_5)_2$. Weiße, kleine Nadelchen aus A., F. 88,5°.

Aus *o*-Tolylallylsulfondibromid entstand mit Kaliumsulfid nur ein öliges Prod., das sich nicht reinigen ließ. Auch das Thioglykol wurde nicht erhalten, wohl aber dessen Äther. *o*-Tolylsulfonpropylthioglykolamyläther, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5(SC_2H_4)_2$. Dunkelbraunes Öl. Der Phenyläther bildet ein dunkelgelbes Öl.

Das analog erhaltene β -Naphtylsulfonpropylensulfid, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5S$, ist ein gelber, amorpher Körper. In dieser Reihe konnte auch ein weißer, amorpher Körper erhalten werden, dessen Zus. dem β -Naphtylsulfonpropylthioglykol, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5(SH)_2$, entspricht. β -Naphtylsulfonpropylthioglykolamyläther, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5(S \cdot C_6H_5)_2$, bildet ein dickflüssiges, rötlich gelbes Öl u. giebt bei der Oxydation *Allyl-β-naphtyldiamyltrisulfon*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. Feine, verfilzte, konzentrisch gruppierte Nadelchen aus A., F. 136°. Der Phenyläther stellt ein dunkelgelbes, dickflüssiges Öl dar.

Das α -Naphtylsulfonpropylensulfid, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5S$, wurde als dunkelgelbes, amorphes Pulver erhalten, dagegen konnten die anderen Körper dieser Reihe nicht sicher isoliert werden. (J. pr. Chem. [2] 56. 445—69. Braunschweig. Lab. für synthetische u. pharmazeutische Chemie d. Techn. Hochschule.) POSNER.

J. Troeger und W. Grothe, *Über die beiden Thiosulfonsäuren des Naphtalins, sowie o-Toluolithiosulfonsäure*. Entsprechend der Darst. der Benzolithiosulfons. erhält man das Kaliumsalz der α -Naphtalinthiosulfonsäure, $C_{10}H_7SO_2SK$, durch Einw. von alkoh. Kaliumsulfid auf α -Naphtalinsulfonchlorid. Schmutzig weiße Krystallblättchen, die sich nur schwer völlig von Chlorkalium befreien lassen. In gleicher Weise wird das Kaliumsalz der β -Naphtalinthiosulfonsäure, $C_{10}H_7 \cdot SO_2SK$, erhalten. Aus *o*-Toluolsulfonchlorid und wss. Natriumsulfidlag. unter Erwärmung entsteht das Natriumsalz der *o*-Toluolithiosulfonsäure, $C_7H_7 \cdot SO_2SNa$, als schmutzig graues Krystallpulver und in analoger Weise das Kaliumsalz derselben S. Weiße Krystalle. (J. pr. Chem. [2] 56. 470—75. Braunschweig. Lab. für synthetische und pharmazeutische Chemie der Techn. Hochschule.) POSNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Duclaux, Über die Wirkung der Diastasen. Wir kennen bereits mehrere Diastasetypen: die die Stärke verflüssigende, die den Rohrzucker invertierende und hydrolysierende Diastasen, welche ein oder mehrere Moleküle W. in ein komplexes Molekül einführen, um dieses in zwei oder mehrere einfachere Moleküle zu zerlegen. Die reduzierenden Diastasen führen dem Molekül mindestens 2 Moleküle Wasserstoff zu, u. die oxydierenden bewirken das Gegenteil. Es fehlen nur noch die W. entziehenden, die eine den hydrolysierenden entgegengesetzte Wirkung ausüben. Das chemische Studium der Diastasen ist sehr schwierig. Vf. greift beispielsweise die Invertase (Sucrase) heraus. Die Wirkung, den Rohrzucker bei günstigen Bedingungen in Dextrose u. Lävulose zu spalten, nimmt allmählich ab; die Menge des invertierten Rohrzuckers nimmt gleichfalls von Minute zu Minute ab, u. die letzten Mengen verschwinden mit großer Langsamkeit. Wenn nun die Menge der Invertase im Anfang der Inversion dieselbe ist wie am Schluss, warum verlangsamt sich die Rk., da doch die Diastase bei der ständigen Abnahme des Rohrzuckers immer weniger zu thun hat? — O'SULLIVAN u. THOMPSON haben diese Frage eingehend studiert u. kommen zu dem Resultat, daß die Menge der in der Zeiteinheit durch eine konstant bleibende Menge Invertase zersetzten Rohrzuckers proportional ist dem Gewicht des Rohrzuckers, der im Beginn dieser Zeiteinheit noch vorhanden war. Vf. liefert den Nachweis, daß der Vers. von O'SULLIVAN u. THOMPSON, die verzögernde Kraft der Prodd. bei dieser Rk. stark einzuschränken, noch nicht ganz als geglückt zu betrachten ist. Die Reaktionsprodd. der Diastase bilden ein stets wachsendes Hindernis, gleich wie die Mikroben durch die Prodd. ihrer eigenen Thätigkeit gehemmt werden. (Ann. Inst. PASTEUR 1897. Oktober; Wchschr. Brauerei 14. 656—57. 17/12. 1897. [Ref. WINDISCH.].)

HAEFKE.

A. Wróblewski, Über die chemische Beschaffenheit der Diastase und über die Bestimmung ihrer Wirksamkeit unter Benützung von löslicher Stärke, sowie über ein in den Diastasepräparaten vorhandenes Araban. I. Mitteilung. Zur Darstellung der Diastase wurden 3 kg feingeschrotene Hellmalzes mit 6 l 68%igem A. bei Zimmertemperatur behandelt, anderen Tages ausgepresst und zweimal je einen Tag mit 6 l 45%igem A. ausgezogen. Die vereinten letzten beiden Auszüge wurden mit 96%igem A. bis zu einem Gehalte von 70% A. versetzt, anderen Tages der klebrige, gummiartige Nd. von der überstehenden klaren Fl. befreit. Der Nd., welcher keine Biuret-, aber die MILLOX'sche Rk. gab, wurde in 6 l 45%igem A. gel. (ungel. blieb eine geringe Menge) und mit A. gefällt. Dieser Nd. wurde in W. gel. und die Lsg. mit Magnesiumsulfat ausgesalzen. Nach Auswaschen mit konz. Magnesiumsulfatlsg. wurde der Nd. dialysiert u. aus der wss. Lsg. nach Zusatz von etwas Kaliumacetat durch A. gefällt. Über Schwefels. getrocknet wurden 2,82 g erhalten. Aus 25 g „wirksamer Diastase“ von MERCK wurden 0,29 g gewonnen. Diese Präparate waren weiß oder grünlich und bildeten gelbliche, schwach opalisierende Lsgg. Diese reduzieren FEHLING'sche Lsg. erst nach dem Erwärmen mit verd. Salzs. oder Schwefels., färben sich mit Jod nicht, koagulieren nicht beim Kochen. Alle Präparate gaben deutliche MILLOX'sche u. Xanthoproteintrk., sowie eine Grünfärbung bei der LIEBERMANN'schen, aber nur teilweise die Biuretrk. Durch Salpeters. (HELLER's Probe) entsteht ein Nd., ebenso mit Gerbs., Pikrins., Phosphorwolframs., mit Bleisäure, Ferrocyankalium und Essigs., Sublimat nur eine Trübung. Sie sind in gesättigter Kochsalz nur swl. Die Präparate sind als Gemische von protein- und dextrinartigen Körpern anzusehen, sie enthielten bei etwa 48° C. nur ca. 7% N.

Die Proben auf die Wirksamkeit der Diastase wurden an l. Stärke, die durch Erwärmen von Stärke mit 2%iger Kalilauge, Ansäuern mit Essigs. und Füllen mit

A. dargestellt wurde, gemacht. Durch längeres Kochen von Stärke mit stark verd. Kalilauge wurde eine FEHLING'sche Lsg. reduzierende Substanz gebildet. Die Wirksamkeit der Diastase wurde durch Bestimmung der aus l. Stärke bei 40° gebildeten Maltose nach ALLIEN ermittelt. — Aus den Diastasepräparaten wurde nach dem BRÜCKE-KÜLZ'schen Verf. ein Kohlehydrat und ein Proteinstoff getrennt. Ersteres ist nach Füllen mit A., Wiederauflösen in W. und Füllen mit A., getrocknet ein weißes, nicht hygroskopisches Pulver. Es wird nicht durch Jod gefärbt, reduziert FEHLING'sche Lsg. erst nach dem Erhitzen mit Mineralss., dreht die Polarisations-ebene nach links, wird gefällt durch Bleiacetat, Bleiessig, Barythydrat, Phosphorwolframs. in konz. Lsg., ferner durch Tannin, ist aussalzbar durch Ammoniumsulfat u. Magnesiumsulfat und nicht dialysierbar. Es giebt mit Phloroglucin und Salzs. Pentosenrk. Durch Kochen mit verd. Schwefels. liefs sich Arabinose gewinnen, weshalb das Kohlehydrat für ein Araban angesprochen wird. — Der Proteinstoff wirkte stark verzuckernd auf Stärke, diese Fähigkeit geht durch die Einw. von Trypsin in schwach alkal. Lsg. nicht, wohl aber durch die von Pepsin in schwach saurer verloren. Vf. hält die Diastase für den mit dem BRÜCKE'schen Reagens gefällten Proteinstoff oder einem sehr ähnlichen Körper. (*Ztschr. physiol. Ch.* **24.** 173–223. 22/12. 1897. [18/9.] 1897. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnikums.) SIEGFRIED.

J. E. Abelous u. Biarnès, *Neue Versuche über die Oxydase der Säugetiere*. Das oxydierende Enzym der Gewebe (Milz, Lunge, Fibrin) ist unl. in W., l. in Salzlsgg., wird aus diesen Legg. durch Dialyse oder Kohlens. oder A. gefällt. Letzterer zerstört die Wirksamkeit. Vf. halten daher die Oxydase für ein Globulin. (*Comptes rend. Soc. Biol.* 1897. 22/5.; *Centr.-Bl. f. Physiol.* **11.** 670. 8/1. Ref. LÉON FREDERICQ.) SIEGFRIED.

R. Neumeister, *Bemerkungen zu Eduard Buchner's Mitteilungen über „Zymase“*. Dem Vf. scheint die Berechtigung, das wirksame Prinzip des sterilen Hefepresssaftes als „Enzym“ anzusprechen, noch fraglich. Hiergegen spricht außer der komplizierten Funktion der Zymase ihre auffallend geringe Beständigkeit beim Aufbewahren an der Luft, sowie ihre schnelle Zerstörung schon bei 22°, was bei keinem Enzym beobachtet wird. Mehr Berechtigung besitze wohl die Vorstellung, daß die Wirkung des Presssaftes nicht auf eine einzelne Substanz, sondern auf mehrere verschiedenartige Proteinstoffe zu beziehen sei, welche auch nach ihrer Entfernung aus der lebenden Zelle in der ihnen im Protoplasma eigentümlichen Wechselwirkung verharren, wodurch dann die spezifische Zerlegung des gewohnten Nährmaterials zu stande kommt. Bei dieser Vorstellung wird die leichte Zerstörung des wirksamen Agens schon durch geringe Erwärmung oder durch Einw. von Luft verständlicher. Als Analoga zu der BUCHNER'schen Entdeckung können die KÜHNE'schen Verss. über die Milchsäurebildung im Muskel angesehen werden.

Mehr als die Frage, ob man die Zymase zu den Enzymen stellen, oder ob man ihre Wirkung im obigen Sinne erklären soll, interessiert Vf. die Auffassung BUCHNER's über die rasche Abnahme der Wirkung des Presssaftes beim Stehen, welche letztere eiweißverdauenden Enzymen zugeschrieben wird. Hiergegen bemerkt Vf., daß im Anschluß an Unterss. über das Vorkommen von eiweißverdauenden Enzymen in Hutzpilzen, welche unter seiner Leitung J. HJOERT (*Centr.-Bl. f. Physiol.* **10.** 192; **C.** **96.** II. 390) ausgeführt hat, auch auf proteolytische Enzyme in der Hefe verschiedener Herkunft gefahndet wurde, indessen mit negativem Erfolg.

Schließlich kann sich Vf. der Annahme BUCHNER's, daß lagernde Presshefe keine Zymase neu bilde, daß im Gegenteil die ursprünglich vorhandene baldigst zerstört werde, und zwar wohl durch den Einfluß peptischer Enzyme, nicht anschließen, da ihm diese Annahme, daß von zwei Enzymen, die in ein und derselben Zelle entstehen, das eine das andere Enzym in eben derselben Zelle vernichten soll, aus all-

gemein physiologischen Gründen unhaltbar scheine. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2963—2966. 10/1. [6/12. 1897.]) PROSKAUER.

A. Stavenhagen, *Zur Kenntnis der Gärungserscheinungen*. E. BUCHNER und RAPP haben im Nachtrage zu ihrer Arbeit (S. 70) die von dem Verfasser auf denselben Gegenstand bezüglichen abweichenden Angaben deswegen bemängelt, weil eine Mitteilung darüber, daß der vom Verfasser verwendete Presssaft vor der Filtration Gärwirkung besaß, fehlt. Vf. hielt es für ganz selbstverständlich, daß für seine Verss. nicht im Absterben begriffene Hefezellen oder Presssaft, der überhaupt niemals Gärwirkung zeigte, verwendet werden können. Sein Presssaft besaß vor der Filtration Gärwirkung. Vf. hebt nochmals hervor, daß er zur Filtration kein CHAMBERLAND-Filter, wie BUCHNER und RAPP, verwendet hat, sondern eine Filtriervorrichtung nach KITASATO. (Z. Hyg. 10. 267; C. 91. II. 180.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2963. 10/1. [29/11.* 1897.]) PROSKAUER.

Marie von Manassein, *Zur Frage von der alkoholischen Gärung ohne lebende Hefezellen*. Verfasserin macht auf ihre Arbeit vom 9/4. 1871 (WIESNER, Mikroskop. Unters., Stuttgart, 1872. 116) aufmerksam, in der sie zu dem Hauptresultat gekommen war, daß „lebende Hefezellen zur alkoh. Gärung nicht notwendig seien. Es ist mehr als wahrscheinlich, daß das spezifische Ferment der alkoh. Gärung in der lebenden Hefezelle u. in einigen Schimmelpilzarten ebenso wie das Emulsin in den süßen Mandeln gebildet werde!“ Die Abscheidung des Fermentes ist von der Verfasserin nicht versucht worden, vielmehr begnügte sie sich mit den Nachweisen, daß die bei Ausschluß atmosphärischer Keime im Vers. verwendete Hefe alkoh. Gärung hervorrief, und daß die Hefe, welche diese Gärung bewirkte, völlig abgetötet war. Daher reklamiert Verfasserin die Priorität der Entdeckung, daß die alkoh. Gärung ein „bloßer chemischer Prozeß“ sei, für sich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3061—62. 10/1. [Ende Nov. 1897] Petersburg.)

Th. Bokorny, *Grenze der wirksamen Verdünnung bei Algen und Pilzen*. Für die Ernährungsfähigkeit stark verd. Lsgg. ist außer der spezifischen Natur der Stoffe maßgebend: 1. Die Raschheit des Eindringens der Nährstoffe in die lebende Zelle. — 2. die Verbrauchsgeschwindigkeit im Getriebe des lebenden Protoplasmas. Zur Erkennung der Geschwindigkeit, mit der Stoffe in die Zelle eindringen, sind Verss. mit Fuchsin, Jodviolett u. Jod-Jodkalium angestellt, über die im Referat auf das Original verwiesen wird. Caffein dringt noch in 0,01%iger Lsg. binnen einigen Minuten in die Zelle ein, Kali- und Ammoniaklg. in einer Verdünnung von 1:20 000 fast augenblicklich. In Kulturen mit 1:20 000 Lsg. von Mineralstoffen (Monokaliumphosphat + Magnesiumsulfat + Calciumnitrat) fand Spaltpilzvegetation statt, bei einer Verd. von 1:100 000 nicht. Die wirksamen Verdünnungsgrade organischer Nährstoffe hängen wesentlich von der Art der Stoffe ab. (Biol. Centr.-Bl. 17. 417; Centr.-Bl. f. Physiol. 11. 674. 8/1. Ref. FIGDOR.) SIEGFRIED.

K. M. Podgorny, *Einwirkung von Jod auf pathogene Mikroben*. Das Jod hat sehr kräftige antibakterielle Eigenschaften, welche nur durch die Ggw. von Körpern die mit ihm beständige Verbb. eingehen (Albumine, Salze) gemindert werden. Am empfindlichsten gegen J sind Milzbrandbacillen, dann kommt der Diphtheriebacillus zuletzt der Strahlenpilz (Actinomyces). Kulturen von Milzbrand- und dem LÖFFLER-Bacillus werden schon durch $\frac{1}{1500}$ Jodlg. in ihrer Entw. gehemmt, Actinomyces erst durch $\frac{1}{500}$ Lsg. — Zur Tötung der Milzbrandbacillen braucht man eine Jodlg. $\frac{1}{15000}$, zur Tötung des LÖFFLER-Bacillus $\frac{1}{1350}$, des Cholera-Bacillus $\frac{1}{380}$, des Actinomyces $\frac{1}{450}$. Die tödlichen Wirkungen einer 2 Tage alten Cholera-Bacillenkultur werden durch eine $\frac{1}{50}$ Jodlg. aufgehoben, bei Milzbrand genügt schon eine Lsg. $\frac{1}{8800}$. Unter dem Einfluß einer Jodlg. von $\frac{1}{1200}$ bis $\frac{1}{3700}$ verliert der Cholera-Bacillus wohl zum Teil

seine Wirkung, aber nicht seine Lebensfähigkeit. (Rev. des Sc. méd.: 1897. 15/8; J. Pharm. Chim. [6] 6. 542—43. 15/12. 1897.) v. SODEN.

Feinberg, Über das Verhalten des Klebs-Löffler'schen Diphtheriebacillus in der Milch, nebst einigen Bemerkungen zur Sterilisation derselben. Die durch den Diphtheriebacillus in Milch hervorgerufenen Stoffwechselprodd. waren bei Verwendung von sterilisierter Milch folgende: Milchsucker wird unter B. von A., Aldehyd, flüchtigen u. nicht flüchtigen SS. zersetzt. Welcher Art letztere sind, ob Bernsteins. oder Milchs., hat nicht festgestellt werden können; die angestellten Rkk. schlossen aber die Ggw. einer dieser beiden SS. nicht aus. Casein wird durch den genannten Bac. in steriler Milch nicht zers.; er greift überhaupt nicht das Eiweißmol. an, und eine Umwandlung des Eiweißes in Pepton findet nicht statt. — Wird Milch mit Heubacillen u. Diphtheriebacillen gleichzeitig infiziert, so sind die Zersetzungsprodd. des Milchsuckers die gleichen. Unter den nicht flüchtigen SS. war hier die Milchs. stets ausgeglichen, im Gegensatz zu obigem Resultat die Bernsteins. nicht sicher nachzuweisen. Es fanden sich ferner die ersten Prodd. der Caseinsers., die Oxyes., ohne vollständige Zers. des Milchsuckers u. eine außerordentlich starke Umwandlung des Eiweißes in Pepton, was nach den Kontrollverss. nur auf Kosten des Heubacillus zu setzen ist.

Aus den Verss. zum Nachweis des Peptons in Milch geht hervor, daß die rohe Milch nur eine geringe Menge von Pepton (Albumosen) präformiert enthält, u. daß durch Kochen roher Milch oder 2-stünd. Sterilisieren im Dampfkochtopf keine Vermehrung des Peptons vor sich geht.

Die Vermehrung der Diphtheriebacillen in der Milch steht in keinem direkten Verhältnis zu ihrer Toxinbildung. Alkalisier man die Milch, so wird die Toxinbildung durch Diphtheriebacillen größer, als in neutraler Milch, u. zwar wächst sie proportional der Alkaleszenz der Milch bis zu einem bestimmten Grade, um dann wieder abzunehmen. Die Toxinbildung erhält bei einer bestimmten Alkalität — 50 ccm Milch mit $\frac{1}{2}$ ccm 10% iger Na_2CO_3 -Lsg. versetzt — ihre höchste Intensität. (Zeitschr. für klin. Med. 33. 432—55. Lab. I. Med. Klin. Berlin.) PROSKAUER.

Kurt Walter, Weitere Untersuchungen über Formaldehyd als Desinfektionsmittel. Nach den bisherigen Unterss. galt der Formaldehyd als ein Desinfektionsmittel, welches nur oberflächlich gelegene Keime abzutöten, aber nicht in die Desinfektionsobjekte einzudringen im stande sein soll. Im Anschluß an seine früheren Versuche (Z. Hyg. 21. 421; C. 96. II. 119) bestätigt der Verfasser zunächst die Angaben von PFUHL über den Wert der KRELL'schen Formaldehydlampen und des TRILLAT'schen Verfahrens (Z. Hyg. 22. 339; 24. 289; C. 97. I. 69. 1099). Bei Verwendung des ROSENBERG'schen *Holkins* (35% ige Formaldehydlsg. in A. und 5% Menthol, das die Methylalbildung verhindern soll) fielen die Verss. nicht günstiger, wie bei den anderen Präparaten aus; eine Polymerisierung des Aldehyds wurde nicht verhindert, außerdem ist das Verfahren zur Zeit recht kostspielig. Von dem Gedanken ausgehend, daß der strömende Wasserdampf viel wirksamer ist, als der ruhende, u. daß ersterer leicht in die Tiefe der Gegenstände einzudringen vermag, versuchte Vf., auch die Formaldehyddämpfe in Bewegung zu halten u. dadurch eine bessere Wirkung nach den angedeuteten Richtungen hin zu erzielen. Vorverss. in einer Glasglocke ergaben günstige Resultate. Weiter wurde die Strömung der Formaldehyddämpfe durch flüssige CO_2 zu bewirken gesucht. Die Verss. fielen ungünstig aus, weil diese Methode dem Vf. zu umständlich erschien u. unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen keine anreichenden Mengen von Formaldehydgas lieferte. Dagegen drang der Formaldehyd in das Innere von Gegenständen ein, als er mit Wasserdampf unter Druck in einen als Versuchsraum dienenden Cylinder von 130 cm Länge u. $\frac{1}{2}$ m Höhe eingeleitet wurde, u. die Temperaturen im Inneren 60°C . erreichten.

Der durchgeströmte Aldehyd kann bei der Versuchsanordnung des Vf.'s wieder aufgefangen u. als Waschwasser für Fußböden etc. weiter benutzt werden. Die Hauptergebnisse des Verf. gipfeln in den Sätzen, daß man nicht im stande ist, mittels Formaldehyd — gleichgültig nach welcher Methode er entwickelt wird — die Desinfektion eines Zimmers u. seines ganzen Inhaltes in einem Akte durchzuführen. Trotzdem ist das Formaldehyddesinfektionsverf. ein wichtiges Glied in der Reihe der Desinfektionsmaßnahmen. Strömender Formaldehyd ist kein Oberflächen-desinfektionsmittel mehr, sondern es ist möglich, mittels strömender Formaldehyddämpfe Kleider, Uniformen u. dgl. wirksam u. ohne Beschädigung zu desinfizieren. (Z. Hyg. 26. 454—75. 31/12. 1897.)

PROSKAUER.

Georg Cohn, *Die antiseptischen Eigenschaften der Phenolalkohole*. Das Wachstum der Cholera-bakterien wurde durch einen $\frac{1}{10}$ -%igen, das des Staphylococcus pyogenes aur. durch einen 2-%igen Saligenin-zusatz zur Nährbouillon gehindert. Cholera-vibrionen wurden durch $\frac{1}{4}$ -% Saligeninlg. in spätestens 3 Stdn., durch eine 2-%ige Lsg. schon in 30 Min. abgetöbt; der Pyogenes bedarf einer 24-stündigen Einw. von 2-%iger Saligeninlg.; um vernichtet zu werden, während ihr eine 3-stünd. Behandlung mit dem Antisepticum nicht schädigt. Die Diphtheriebacillen sind gegen Saligenin nur wenig widerstandsfähiger als die Cholera-vibrionen. — Das Eugenoform, bildet das Na-Salz des bei 39° schm. Eugenolearbinols. Es besteht aus farblosen Blättern, F. 160°, in W. ll., in A. wl., in Ä. unl.; SS., selbst CO₂ scheiden aus dem Eugenoform das freie Phenol ab. Die Verb. schmeckt schwach bitter, ist nicht ätzend, bringt aber eine lokal anästhesierende Wirkung hervor. Es ist dem Saligenin als Antisepticum überlegen, indem es gegen Cholera-vibrionen schon in einer Verdünnung, die zwischen $\frac{1}{500}$ u. $\frac{1}{1000}$ liegt, entwicklungshemmend wirkt, u. die Abtötung derselben bei $\frac{1}{500}$ nach 3-stündiger Einw. bewirkt. Die entwicklungshemmende Dosis für den Pyogenes liegt bei $\frac{1}{500}$ Verdünnung, die baktericide bei $\frac{1}{50}$ nach 24 Stdn. Für Diphtheriebacillen gilt das beim Saligenin gesagte. Ob die Wirkung des Eugenoforms auf Abspaltung von Formaldehyd beruht oder dem Salz selbst eigentümlich ist, muß noch untersucht werden. Zweifellos wird der freie Eugenolalkohol noch energischer wirken. Das Eugenoform ist nach Tierverss. als unschädlich anzusehen; den Organismus passiert es nicht unverändert. (Z. Hyg. 26. 377—83. Berlin.) PROSK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Willemer, *Über die Beschaffenheit des Isarwassers in Beziehung zu der Frage der Selbstreinigung der Flüsse*. Vf. berichtet über die Beschaffenheit des Isarwassers in Landshut mit Bezug auf die 1892 im oberhalb Landshut gelegenen München eingeführte Schwemmkanalisation, durch welche der Isar pro Tag 178 700 cbm Kanaljauche zugeführt werden von nachstehender Zus.:

Suspendierte Stoffe	Abdampfdruckstand	O-Verbrauch	Cl	N ₂ O ₅	Keimzahl pro ccm
mg im l	28	682	11,5	55,0 39,0	ca. 1 Million.

Durch drei Jahre hindurch fortgeführte Unterss. ergaben: 1. Die suspendierten Stoffe nehmen unterhalb Münchens nicht zu im Laufe der Jahre. — 2. Aus den Abdampfdruckständen läßt sich auf ein Gesamtansteigen gegen früher nicht schließen. — 3. Der O-Verbrauch mit KMnO₄ ist oberhalb u. unterhalb Münchens fast völlig gleich. — 4. Der Cl-Gehalt erfährt bei Ismaning eine merkliche Steigerung, verringert sich schon wesentlich bei Freising, ist auch bei Landshut noch etwas höher als bei Thalkirchen, aber nicht mehr höher als in der Amper. — 5. N₂O₅ steigt bei Landshut leicht an, jedoch ist der N₂O₅-Gehalt nicht größer als in einigen der Nebenflüsse. — 6. Die Keimzahl zeigt gegen 1890 einen leisen Anstieg, der jedoch

auf keine nennenswerte Verunreinigung der Isar hindeutet. — Als wichtigster Reinigungsfaktor ist die Verdünnung, unterstützt durch zeitweilige Sedimentierung, anzusehen. Deutlich trat auch die keimtötende Einw. des Lichtes hervor. Morgens war die Keimzahl des Flußw. am größten, fiel mittags meist auf die Hälfte, an wolkenlosen Sommertagen um 5 Uhr nachmittags noch weiter, dagegen im Winter u. bei bedecktem Himmel blieb die Mittagzahl konstant oder zeigte sich schon wieder erhöht. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 319—29. Dez. [2/8.* Landshut] 1897. Landshut.)

HEFELMANN.

R. Schorler, *Die Bedeutung der Vegetation für die Selbstreinigung der Flüsse*. Die bei der Selbstreinigung der Flüsse eine große Rolle spielende Oxydation durch den Sauerstoff, der zugleich als Lebensluft für die beim Reinigungsprozesse des W. beteiligten Wasserbakterien dient, wird durch chlorophyllführende Wasserpflanzen unterstützt, indem diese die Aufnahme von Luft durch Assimilation beschleunigen u. den freiwerdenden Sauerstoff direkt in das W. ausscheiden. Ferner giebt es eine ganze Anzahl höherer u. niederer Pflanzen, chlorophyllfreie u. -haltige, welche die Fähigkeit organischer Nahrungsaufnahme besitzen. U. a. rechnet Vf. hierzu *Hormidium murale*, *Oscillaria limosa*, *Beggiatoa versatilis*.

Wie sich die Vegetationsverhältnisse in einem großen Flusse gestalten, dafür führt Vf. die Mitteilungen von SCHENK über die Vegetation des Rheins bei Bonn u. Köln (Centr.-Bl. f. allg. Gesundheitspf. 1893; C. 94. I. 86) als Beispiel an. Hieraus ersieht man, daß die Phanerogamen für das Leben im W. nicht die geringste Rolle spielen. Anders ist es in Flüssen mit langsam fließendem oder teilweise stehendem W. u. seichtem Ufer. Hier können, wenn ein solcher durch Schleusenabwässer verunreinigt ist, auch die höhern Pflanzen bei der Selbstreinigung in Betracht kommen. Als Beispiel hierfür können die Vegetationsverhältnisse der stark verunreinigten Luppe u. Elster gelten, welche Vf. schildert. Er zählt Gewächse, darunter *Potamogeton pectinatus*, auf, die eine so beträchtliche Menge assimilierender Substanz darstellen, daß sie durch die Produktion von O als wichtige Hilfskräfte bei der Selbstreinigung der zuletzt genannten beiden Flüsse von Bedeutung sind. (Ges. Isis. Dresden. Abt. 7; Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

M. Fleischer, *Degener's Verfahren zur Verarbeitung städtischer Spüljauche*. Das DEGENER'sche Klärverf. will in erster Linie eine bessere Ausnutzung der in der Spüljauche enthaltenen Pflanzennährstoffe gegenüber dem Rieself. herbeiführen, sodann aber auch dem gereinigten Abwasser eine bessere hygienische Beschaffenheit geben u. endlich auch die Fette u. Harze aus der Spüljauche gewinnen. DEGENER sucht die Klärung dadurch zu erreichen, daß er die Abwässer mit Braunkohlen- u. Torfbrei versetzt u. außerdem zur Abscheidung der feinsten Kohle- u. Torfteilchen ein Eisensalz zusetzt. Die Abscheidung des Schlammes geht in den bekannten RÖCKNER-RÖT'schen Klärtürmen vor sich. Der Schlamm soll sämtliche Faserstoffe, alles Fett u. den größeren Teil des Stickstoffs enthalten. Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen betragen die durch das DEGENER'sche Humuseisenverf. festgelegten Stickstoffmengen im Durchschnitt 73% des vorhandenen Gesamtstickstoffs. Das geklärte Abwasser muß desinfiziert werden, was am wirksamsten u. billigsten mit Kalk geschieht, wodurch gleichzeitig sämtliche in der Spüljauche enthaltene Phosphore niedergeschlagen werden soll. Das so behandelte Abwasser kann wegen seines Gehaltes an N u. K₂O noch zur Berieselung verwendet werden. Das wertvollste ist der Schlamm. Derselbe wird bei 75° getrocknet u. dann am besten nach Extraktion der Fette u. Harze trocken destilliert. N wird als NH₃ gewonnen; das Gas kann zu Beleuchtungszwecken verwendet werden, u. der zurückbleibende Koks ist ein vorzügliches Heizmaterial. DEGENER berechnet für die Städte, welche sein Verf. einführen, einen Gewinn von 215 000 Mark auf je 100 000 Einwohner. (Protokolle der Centr.-Moor-

Komm. 33. Sitzg. 1896; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 27. 14—15. Januar. [Referent SCHÜTTE.])

HAEFCKE.

Percy A. E. Richards, Zink im Wasser. Ein Quellwasser, das 4,5 Grains Calciumcarbonat in der Gallone enthält, und dessen Gesamthärte 10 Grains in der Gallone beträgt, wird durch eine zwei englische Meilen lange Leitung aus verzinkten Eisenröhren geleitet. Das W. trübt sich beim Stehen und enthält in der Gallone 14,35 Grains festen Rückstand und 5,12 Grains Zinkdicarbonat. (Chem. News 76. 293. 17/12. 1897.)

BODLÄNDER.

H. Wefers Bettink und J. van Eyk, Zink im Fleisch. Vf. warnen vor dem Gebrauch verzinkter Eisengeräte zur Aufbewahrung oder Zubereitung von Speisen. Dieselben werden schon durch W., stärker durch NaCl-Lsgg. und verd. organische SS. (Milchsäure) angegriffen und die Speisen daher zinkhaltig. In solchen Geräten gekochtes Kalbfleisch nimmt dabei eine intensiv rote Färbung an. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 10. 16—18. Januar.)

MUHLERT.

J. Winter, Über den Erstarrungspunkt der Milch und einige verwandte That-sachen. Vf. bespricht einige Einwände, welche gegen seine Darlegungen über den E. der Milch (97. I. 298. 1003) und anderer Fll. gemacht sind, ohne neue Verss. mitzuteilen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 999—1003. 5/12. 1897.)

HESE.

Casse, Konservierung der Milch durch teilweises Gefrieren. Eine dänische Gesellschaft, welche nach dem Verf. arbeitet, hat in der Umgebung von Kopenhagen in einer Entfernung von 160—170 km zwei Sammelstationen, welche die Milch in einem Umkreise von 8—10 km verarbeiten u. nach Kopenhagen zur Zentralstation senden. Ein Teil der frischgemolkenen Milch wird durch eine Ammoniakemaschine zum Gefrieren gebracht, und zwar in Blöcken von ca. 12 kg, welche je nach der äußeren Temperatur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ des gesamten Quantums ausmachen. Die Blöcke bringt man alsdann in Gefäße aus versinntem Eisenblech, die ca. 500 l fassen, und füllt dieselben darnach mit frischer, gewöhnlicher Milch. In den sodann (nicht hermetisch) verschlossenen Gefäßen hält sich die Milch 15—20 Tage ohne Veränderung des Geschmacks etc. Die beschickten Gefäße werden in gewöhnlichen Eisenbahnwagen ohne besondere Kühlvorrichtungen — höchstens in den heißesten Tagen in etwas Stroh verpackt — in die Zentralstation befördert, um hier zunächst in kühlen Räumlichkeiten aufbewahrt und je nach Bedarf in besonderen Räumlichkeiten aufgetaut zu werden. Hierzu sind besondere Auftaubottiche vorhanden, an welche die teils gefrorene Milch in einem auf Schienen laufenden Wagen herangefahren wird. In den Bottichen befindet sich eine Röhre in Schlangenwindungen, in der ein Wasserstrom von ca. 16° C. zirkuliert u. ganz allmählich das Auftauen bewirkt. Zur beständigen Durchmischung kann das Röhrensystem durch einen einfachen Mechanismus auf und ab bewegt werden. Die Umfüllung der aufgetauten Milch in die eigentlichen Transportgefäße geschieht durch automatische Apparate. (Milch-Ztg. 26. 796—97. 11/12. 1897.)

HAEFCKE.

A. W. Stokes, Ein neues Milchpräservativ. Unter dem Namen „Rhodian Purifier“ wird ein Milchpräservativ angepriesen, das — in kleinen Mengen der Milch zugesetzt — sie, auch beim heißesten Wetter, vor dem Sauerwerden bewahren, alle schädlichen Keime, Bakterien, Pilze u. s. w. „neutralisieren“ soll. Vf. fand als Bestandteile dieses Präservativs nur W. und Kaliumnitrat (etwa 19%); irgend eine präservative Wirkung zeigte sich nicht. In der Milchunters. läßt sich die Anwesenheit dieses Präservativs im gewöhnlichen Verlaufe der Analyse nachweisen, entweder in der Asche als salpetrige S. durch die Jod-Stärke-Rk. oder bei der Bestimmung des Fettgehaltes durch Mischen der betreffenden Milch mit konz. Schwefelsäure, da sofort

Gelbfärbung und Entw. von Stickoxydgas auftritt. (Analyst. 22. 320—21. Dezember. [3/11.*] 1897.) ROTH.

A. W. Stokes, *Ein neues Milchaerfälschungsmittel*. Von Australien aus wurde verschiedenen Milchhändlern Londons ein Geheimmittel angeboten, das die Verfälschung der Milch durch W., selbst bis zu 20%, gestatten soll, ohne daß ein Nachweis möglich wäre. Bei der Unters. erwies es sich als W., D. 1,0053, enthaltend 1,96% Dextrin (Britischen Gummi). Daher läßt sich durch vorsichtiges Hinzufügen von Jodlag., da es ja geringe Mengen unveränderter Stärke enthält, dieses Verfälschungsmittel in der Milch leicht nachweisen, doch meint Vf., daß eine derartige Verfälschung durch britischen Gummi zwar nicht neu, aber, in England, wenigstens, heute ungebrauchlich ist. (Analyst. 22. 321. Dezember. [3/11.*] 1897.) ROTH.

A. Halenke, *Der Wassergehalt der Butter*. Im Jahre 1894 fand Vf. bei 534 Butterproben folgende Wassergehalte:

Wasser bis . . .	15%	20%	30%	42%
Zahl der Proben .	398	105	24	4

Der Wassergehalt einer guten Butter beträgt 12—15%, im höchsten Falle 16%. Setzte man mit Rücksicht auf die in verschiedenen Gegenden eigentümlichen Verhältnisse den Maximalgehalt an W. zu 20% fest, so würde man normalen, geordneten Produktions- und Betriebsverhältnissen genügend Rechnung tragen. Eine gesetzliche Regelung der Frage erscheint dringend erwünscht. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. und ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 347—50. [3/8.* 1897. Landshut.] Speyer.) HEFELMANN.

Agrikulturchemie.

Constant Schreiber, *Das Lösungsvermögen verschiedener Pflanzen in Bezug auf Mineralphosphate*. Die Wirkung der Mineralphosphate ist eine nach der Natur des Bodens u. nach der Natur der Pflanze veränderliche. Das Lösungsvermögen ist bei Sand, der keine organ. Substanz enthält, gleich null; nahezu gleich null bei urbar-gemachter Erde von Campine u. bei altem Wiesenland u. selbst bei dem Heidehumus von geringer Bedeutung. Bei gewissen sehr stark sauren Böden, beim Urbarmachen von Heide, haben die Mineralphosphate bisweilen guten Erfolg gehabt. Vf. dehnte seine Verss. auf eine möglichst große Anzahl von Pflanzen aus, um deren Lösungsvermögen kennen zu lernen. Die meisten zeigten ein sehr schwaches Lösungsvermögen für die Mineralphosphate; nur wenige konnten gewisse Mengen auflösen. (Revue générale agronomique 1897; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 26. 803—5. Dezember 1897. [Referent: WRAPPELMEYER.]) HAEFCKER.

Paul Wagner, *Zur Frage einer schädlichen Wirkung des Chilesalpeters*. Die Arbeiten von SJOLLEMA u. STUTZER über diesen Punkt (Chem.-Ztg. 20. 1002; C. 97. I. 197 u. BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 26. 77; C. 97. I. 876) haben Vf. zur Bearbeitung der Frage durch zweckentsprechende Verss. veranlaßt. Es stellte sich dabei heraus, daß eine Verunreinigung des Chilesalpeters mit Perchlorat „ebenso normal“ ist wie die mit Sulfaten u. Chloriden. In 20 Salpetersorten, in denen eine quantitative Perchloratbestimmung ausgeführt wurde, wurden von 0,14—1,65%, im Mittel also 0,75% Perchlorat (berechnet als KClO_4) gefunden. Gehalte von 3%, oder gar 7%, hält Vf. für sehr seltene Ausnahmefälle. Da SJOLLEMA schon bei einer Düngung von 200 kg Chilesalpeter pro ha eine schädliche Wirkung annimmt, wenn der Chilesalpeter auch nur $\frac{1}{2}$ % Perchlorat enthält, so stellte Vf. mit derartigem Salpeter einige Feldverss. an, welche durchweg nur günstige Wirkungen zeigten. Ferner hat Vf. von allen Landwirten, deren Salpeter sich nachträglich als mit 1% Perchlorat (u. mehr) verunreinigt erwies, Berichte eingefordert, u. in keinem Falle ist eine ungünstige

Wirkung beobachtet worden. Immerhin hält Vf. die von SJOLLEMA gefundenen hohen Perchloratgehalte für wichtig genug, um durch weitere Vers. festzustellen, bis zu welchem Grade ein Chilesalpeter mit Perchlorat verunreinigt sein darf. Vf. ist der Ansicht, daß es nicht schwer halten wird, die Gefahr ganz zu beseitigen. — Des weiteren stellte Vf. direkte Vers. an, um festzustellen, wieviel Salpeter die Kulturpflanzen ohne Nachteil vertragen können. Die zu Topfvers. gegebenen Salpetermengen entsprachen aufsteigend 0, 20, 40, 60, 80, 100 u. 120 Ctr. pro ha. In der Vegetationsperiode wirkten die starken Salpetergaben entwicklungshemmend. In der zweiten Periode holten die stärker gedüngten Pflanzen schließlich die übrigen doch wieder ein. (Landw. Presse. 1897. No. 18 u. 19; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 797—800. Dezember 1897. Darmstadt. [Referent LEMMERMANN.])

HAEFCKE.

A. Petermann, *Analysen landwirtschaftlich wichtiger Substanzen*. Vf. teilt die Analysen u. den Befund einiger Mergel- u. Kalkproben mit. I. Kalkstein von Eben (Emael); II. Mergel von Loos-la-Ville (Limburg); III. Mergel von Jauche; IV. Kalkstein von Jauche; V. Kalksand von Autre-Eglise. Die lufttrockenen Proben enthielten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser	0,03	0,04	0,21	0,71	1,62
Organische Substanz	0,13	0,07	0,37	0,27	0,82
Kalk	52,98	43,70	39,50	51,05	4,60
Magnesia	0,40	0,36	0,02	0,02	0,04
Kali	0,18	0,11	0,13	0,04	0,09
Natron	0,17	0,59	0,32	0,20	0,22
Eisenoxyd und Thonerde	3,31	1,81	0,84	2,94	3,73
Kohlensäure	40,81	33,30	32,04	40,50	3,86
Schwefelsäure	0,10	Spuren	0,05	0,02	0,02
Phosphorsäure	0,66	0,59	0,19	0,44	0,17
Unl. in Salzsäure	1,20	19,43	26,33	3,81	84,84

(Bull. Stat. agric. Gembloux 1896. 18—20. Januar.)

HAEFCKE.

J. König, *Die Beschaffung des Stickstoffs für die Düngung aus einheimischen Quellen*. Vf. verurteilt die ausschließliche Deckung des Bedarfs an gebundenem N in Deutschland durch Chilesalpeter, da Deutschland in der Lage sei, einen ganz erheblichen Teil dieses N selbst zu produzieren. Vf. verweist auf die Gründüngung, auf die Verwertung der menschlichen und tierischen Abfallstoffe und namentlich auf die Produktion an schwefelsaurem Ammoniak in den Gasfabriken und Kokereien. Dieselbe beträgt zur Zeit 90 000 tons, hat sich seit 1895 fast verdoppelt und könnte auf jährlich 230 000 tons mit 46 000 tons N gesteigert werden. Der Salpeterstickstoff hat zwar dem Ammoniakstickstoff gegenüber den Vorzug, daß er sofort und für die Frühljahrsdüngung stets sicher wirkt. Andererseits hat er die Schattenseiten, daß leicht Krustenbildung eintritt bei wiederholter Düngung, u. der Boden verschlämmt oder „zähe“ wird, daß ferner der Salpeter vom Boden nicht absorbiert und deshalb bei anhaltendem Regen oder durch die Winterfeuchtigkeit leicht in den Untergrund gewaschen wird (für Herbstdüngung also ausnahmslos nicht geeignet), und endlich, daß der Salpeter bei starker Anwendung leicht die Qualität der Kulturpflanzen fehlerhaft beeinflusst und das Befallen des Getreides, wo dieses leicht eintritt, begünstigt. Alle diese ungünstigen Eigenschaften hat das Ammoniaksalz nicht. Dagegen hat es den Nachteil, daß es ein sogen. saures Düngemittel ist. Wenn das NH_3 im Boden in Salpeters. umgewandelt ist, bleibt die Schwefels. übrig, welche ihrerseits basische Bestandteile des Bodens bindet. Der Salpeter verhält sich umgekehrt. Die Salpeters. wird von den Pflanzen aufgenommen, und das übrigbleibende

Natron vermag eine andere S. des Bodens zu binden. Der Salpeter gehört also zu den basischen Düngemitteln, u. letztere haben allerdings den Vorsug im allgemeinen. Die günstige Wirkung des Ammoniakstickstoffs setzt einen gewissen Gehalt an Basen, namentlich an CaCO_3 , im Boden voraus. Wo dieser fehlt, muß man mergeln oder kalken. Gebrannter Kalk oder Thomasmehl dürfen nicht vermengt oder gleichzeitig mit dem Ammoniaksalz ausgestreut werden. Es sollen nach Verss. 90—95 Teile Ammoniaksalzstickstoff mit 100 Teilen Salpeterstickstoff gleichwertig sein. Vf. erklärt beide Stickstoffformen in den meisten Fällen für gleichwertig u. sucht den Nachweis zu liefern, daß der Ammoniaksalzstickstoff mindestens ebenso preiswürdig für Düngungszwecke ist, als der Salpeterstickstoff. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 40. 1—4. 5/1. Münster.)

HAEFCKE

Th. Pfeiffer, E. Franke, O. Lemmermann und H. Schillbach, *Über die Wirkung verschiedener Kalisalze auf die Zusammensetzung und den Ertrag der Kartoffeln.* Die im Anschluß an die während der letzten Jahre von der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft veranstalteten Kartoffeldüngungsverss. gewonnenen Resultate werden zum Schluß der Arbeit in folgenden Sätzen zusammengefaßt, und zwar mit der ausdrücklichen Bemerkung, daß sie sich nur auf eine Frühjahrsdüngung, unmittelbar vor der Saat, beziehen:

1. Bei einer Frühjahrsdüngung zu Kartoffeln leistet KCl in Mengen bis 250 kg K_2O pro Hektar die gleichen Dienste, wie K_2SO_4 . Das darin enthaltene Cl übt auf das Wachstum der Kartoffelpflanze keinen nachteiligen Einfluß aus.

2. Die gleiche Menge K_2O , in Form von Rohsalzen zur Frühjahrsdüngung verwandt, hebt die günstige Kaliwirkung auf, resp. bewirkt sogar ein geringes Sinken der Stärkeerträge. Dies steht einerseits mit dem hohen Chlorgehalt der Rohsalze, andererseits aber ganz besonders mit ihrem Gehalt an Magnesiaverbb., speziell MgCl_2 , im Zusammenhang.

3. Ein geringer Chlorgehalt des Bodens übt möglicherweise auf das Wachstum der Kartoffelpflanze einen nachteiligen Einfluß aus, so daß eine Zufuhr von Chloriden direkt günstig wirkt.

4. Außergewöhnlich hohe Stärkeerträge sind selbst bei einem sehr hohen Chlorgehalt der Knollen u. des Krautes erzielt worden. Es besteht daher die Möglichkeit, daß sich die neueren Kartoffelsorten durch Züchtung unter veränderten Lebensbedingungen nach u. nach an größere Chlormengen gewöhnt haben oder diese sogar vielleicht (im Anschluß an Punkt 3) für die Produktion einer Maximalernte verlangen. Die erzielten Ergebnisse besitzen somit streng genommen nur für die im vorliegenden Falle benutzte Kartoffelsorte volle Gültigkeit. (Landw. Ver.-Stat. 49. 349—85. 6/1. Jena. Landw. Vers.-Stat. u. agrik.-chem. Lab. an d. Univ.) HAEFCKE.

A. Petermann und J. Graftian, *Besteht eine feste Beziehung zwischen der Löslichkeit der Thomasschlacken in saurem citronensaurem Ammon und dem Gewicht der erhaltenen Ernte?* Vf. haben mit 11 Schlacken von verschiedener Citratlöslichkeit in den Jahren 1896 und 1897 auf einem sandigthonigen Boden Verss. mit Hafer, Senf und Weizen angestellt. Der Boden enthielt 0,65% P_2O_5 (in Minerals. I.) und war mit N u. K_2O angereichert. Der Mehrertrag an Ernteprodd. zeigte keine konstanten Beziehungen zu der Citratlöslichkeit der angewendeten Schlacken. Freilich wurde die höchste Ernte an Hafer mit einer Schlacke erzielt, welche im WAGNER'schen Reagens die größte Löslichkeit (93%) zeigte. Jedoch trat diese Überlegenheit der Schlacke nicht zu Tage in der Senfernte, welche dem Hafer folgte, u. ebenfalls nicht in den Weizenverss. des folgenden Jahres. Ferner wurde das Minimum an Hafer und Weizen erzielt mit Schlacken von hoher Citratlöslichkeit (88 und 76%). Endlich läßt die Gesamtheit aller Resultate keine hinreichend entschiedene Beziehung zwischen Ursache und Wirkung erkennen. Die von der gesamten Weizenpflanze in

den Verss. absorbierte Phosphorsäure, will sagen die Ausnutzung der als Dünger gegebenen P_2O_5 , hat nicht von der Citratlöslichkeit der angewendeten Phosphate abgehungen, wie folgende Zahlen zeigen:

Citratlöslichkeit Prozente	Ausnutzungs- koeffizient Prozente	Citratlöslichkeit Prozente	Ausnutzungs- koeffizient Prozente
93,4	30,8	76,3	24,2
88,2	42,5	70,9	40,0
83,9	36,7	69,1	26,7
83,7	46,7	60,6	28,3
83,4	44,2	37,6	28,2
79,1	42,5		

Vff. halten demzufolge die Citratlöslichkeit der Thomasschlacken für keine ausreichende Basis zur Bewertung derselben. Dieselbe ist willkürlich, und der Käufer soll sich auch fernerhin den Gehalt an Gesamtphosphors. und Feinmehl garantieren lassen. (Bull. Stat. agric. Gembloux 1898. 5—13. Januar.) HAEFCKE.

A. Petermann, *Über die Verwendung des Zuckers für die Ernährung von Rindvieh*. Vf. empfiehlt die Verfütterung der Melasse aufs wärmste, da sie den Zucker für den niedrigen Preis von 10 Centimes pro 1 kg liefert. Bei Gaben von 100—200 g für Hammel, von 3 kg für Mastochsen und von 2 kg für Zugochsen wurden bei frischer, säurefreier Melasse keinerlei schlechte Wirkungen beobachtet. Für Milchvieh ist die Verwendung von Melasse wegen des hohen Salzgehaltes und der dadurch bedingten abführenden Wirkungen bedenklich. Der aus Melasse, frischem Blut und aufsaugenden Materialien, wie Strohabfällen, Spreu, Kleie etc. hergestellten *Blutmelasse* steht Vf. wenig sympathisch gegenüber, da er eine Infektion durch event. im Blut vorhandene pathogene Bakterien befürchtet. Lieber verwendet Vf. die aus 60 Teilen Torfmull und 40 Teilen Melasse hergestellte *Torfmelasse*. Für das beste hält er aber die Verwertung der Melasse im Gemisch mit Diffusionschnittzeln als *Melasseschnittzel*. Letztere werden nach zwei auf verschiedenen Prinzipien beruhenden Verff. hergestellt. Nach dem Patent WÜSTENHAGEN-HECKLINGEN werden die Schnittzel, sobald sie die Pressen verlassen, mit 6% Melasse vermischt u. dann getrocknet. Das andere Patent NATONSON behandelt die ausgelaugten Schnittzel in einer zweiten Batterie mit Melasse bei einer Temperatur von 70°, wobei der umgekehrte Prozeß wie bei der Diffusion eintritt. Ein Trocknen der M. findet nicht statt. Dieselbe enthält: 21,97% W.; 0,09% Fett; 1,90% Rohprotein (darunter 1,76% Eiweißkörper); 63,47% Kohlehydrate (darunter 41,00% Rohrzucker); 2,14% Cellulose; 10,43% Asche (mit 3,92% K_2O u. 0,04% P_2O_5). Dies Melassefutter wird von den Tieren gern genommen und ist sehr haltbar. Der Infusion folgt ein Abzentrifugieren der überschüssigen Melasse. Ein aus trockenen Schnittzeln hergestelltes Melassefutter zeigte folgende Zus.: 9,34% W.; 0,31% Fett; 10,15% Rohprotein (mit 4,56% Eiweißsubstanz); 59,61% Kohlehydrate (mit 14,60% Rohrzucker); 9,38% Cellulose; 11,17% Asche. (L'ingénieur agricole 1897. 538; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 27. 43—45. Januar. [Referent BREYTHIEN].) HAEFCKE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Hofmann, *Mineralführung der Erzgänge von Střebzko bei Přeborn*. Die Gänge von Střebzko, welche vor 300 Jahren abgebaut wurden, aber seit langem wieder liegend waren, wurden 1886 erneut angeschürft. Die Gangfüllung hat einige Ähn-

lichkeit mit der Kobalt-Nickel-Formation von Schneeberg in Sachsen. Das Nebengestein ist ein sehr fester, schwarzer Thonschiefer, Arsenkies ist demselben eingesprengt und erfüllt die durchsetzenden Klüfte. Es werden angeführt: Quarz, Kalkspat, Siderit, Bleiglanz (mit 0,07 % Ag), Zinkblende, Arsen und Antimon mit einander abwechselnd dichte, nieren- oder schalenförmige, kugelige und stalaktitische MM. bildend, Arsenkies, Fahlerz, Kupferkies, Pyrit, Smaltin, Nickelin, Uranpecherz, Argentit, Dolomit, Pyrargyrit, Antimonit, Erythrin, Arsenit. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 45. 1895; Z. Krystall. 29. 168. Ref. BERGHEAT.) HAZARD.

A. Lacroix, *Kontakterscheinungen am Lherzolit*. Die zum Teil sehr intensive Kontaktw., welche die Lherzolite und Ophite der Pyrenäen auf liasische Kalke und Mergel ausgeübt haben, hat zur B. von körnigem Kalk, zum Teil reich an Kontaktmineralien, von feinkörnigen bis dichten Kalksilikathornfels und von Fleckenglimmerschiefern geführt. Die neugebildeten Mineralien sind: Dipyrr, Feldspäte (Orthoklas, Mikroklin, Bytownit, Anorthit, seltener die sauren Kalknatronfeldspäte), Glimmer (Biotit, Phlogopit, Muscovit), Amphibole (Tremolit, Strahlstein), Pyroxene (Diopsid etc.), Turmalin, Rutil, Sphen, Magnetit, Apatit, Quarz, Graphit, Eisenglanz. Daneben finden sich auf Spalten in den metamorphen Gesteinen Zeolithe, wie Chabasit, Thomsonit, Stilbit. (Bull. de Services d. l. Carte géol. d. l. France 6. Nr. 42. 1894—95; Z. Krystall. 29. 170. Ref. OSANN.) HAZARD.

G. Kunz, *Über die Sapphire in Montana*. Sapphire wurden in Montana zunächst in seifenähnlichen Ablagerungen, dann in erdig zersetzten Gangmassen und schließlich im unveränderten Eruptivgestein gefunden. Letzteres wird als blasiger Glimmeraugityenit oder als Trachyt bezeichnet. In neuerer Zeit erregte das Vorkommen von Yogo Gulch am Judith River, Fergus County, Montana, besonderes Interesse. Hier werden die Sapphire aus gelben erdigen MM. durch einen Schlämmprozess ähnlich wie Gold gewonnen. Die M. stellt nach HOBSON das Ausgehende zweier Eruptivgänge dar. Am Rock Creek, Granite County, werden namentlich Steine von schön blauer Farbe gefunden, am Cottonwood Creek solche von sehr wechselnder Färbung, in neuester Zeit wurden entsprechende Funde aus Choteau County gemeldet. Was die Ausbildung der kleinen Krystalle anlangt, so lassen sich deutlich zwei Typen unterscheiden, indem die der Missouri-Kiese prismatisch bis tafelförmig, die von Yogo Gulch breit rhomboedrisch sind. Da hier wie dort Eruptivgesteine vorliegen, ist es eine interessante Aufgabe, festzustellen, ob deren abweichende Natur die Krystallisation der Edelsteine beeinflusst hat. Was den Edelsteinwert anlangt, so fehlt dem Material der Missouri-Lager die satte Farbe, so daß dasselbe nur als Phantasie- oder Halbedelsteine Wert besitzt. Die Gegend des Yogo Gulch-Judith River verspricht mehr, indem sich an den dort gemachten Funden z. T. sogar die tief kornblumenblaue Farbe der Ceylonsteine konstatieren ließe. Der Wert pro Karat der hier gefundenen Steine schwankt zwischen 8 und 60 Mark, leider wurde aber noch kein über 1½ Karat wiegender Fund gemacht. (Am. J. Science, SILLIMAN. [4] 4. 417—20.) HAZARD.

L. V. Pirsson, *Das korundführende Gestein vom Yogo-Gulch, Montana*. Das eruptive Muttergestein der Korunde vom Yogo-Gulch ist dunkelgrau und basisch mit unebenem Bruch. Es enthält Einschlüsse von Kalkstein oft mit einem Hof von grünem Pyroxen oder mit winzigen Pyroxenprismen im Inneren. In den Gesteinsm. selbst lassen sich makroskopisch nur Glimmerblättchen erkennen, während die Grundm. von Glimmer und Pyroxen glitzert. In diesem Gestein stecken die Korunde in Gestalt wohl ausgebildeter Krystalle, oft mit einer schwärzlichen Kruste versehen. Mkr. charakterisiert sich das Gestein als dunkler basischer Lamprophy, der neben Biotit und Pyroxen auffallend wenig Eisen enthält. Die Zwischenräume zwischen den Biotiten u. Pyroxenen werden durch eine kaolinartige M. ausgefüllt, die ursprünglich

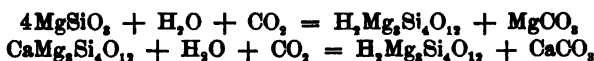
Leucit oder Analeit gewesen sein mag. Die Einschlüsse von Calcit rühren wahrscheinlich von durchbrochenem Gestein her. So bekannt das Vorkommen des Korunds in alten Sedimentär- u. Eruptivgesteinen ist, so spärlich sind die Vorkommnisse des Minerals in jüngeren basischen Eruptivgesteinen. Vf. fügt zu letzteren Unkel am Rhein und Steinheim bei Frankfurt a/M., wo er kleine blaue Sapphire in frischem Basalt fand. Die charakteristische Form für den Korund der Eruptivgesteine ist die hexagonale Tafel mit niedrigem Rhomboeder, deren Schärfe die direkte Ausscheidung der Krystalle aus dem Schmelzfluß beweist. An sich scheint der Magma nicht reich genug an Thonerde gewesen zu sein, um deren allgemeine Abscheidung als Korund zu gestatten. Vf. hält es aber für möglich, daß Fragmente von den dem Gneiß und ältesten Cambrium zwischengelagerten Thonschiefern in das lange flüssig bleibende Magma gerieten, sich auflösten und lokal eine derartige Anreicherung an Thonerde bewirkten, daß beim Abkühlen die Bildung von Korund ermöglicht wurde. (Am. J. Science, SILLIMAN. [4] 4. 421—23. Sheffield Scientific School, Yale University, New-Haven.) HAZARD.

J. H. Pratt, *Krystallographische Beschaffenheit der Montana-Sapphire*. Messungen konnten nur mit dem Kontaktgoniometer ausgeführt werden, da die Streifungen u. Ätzfiguren keine guten Reflexe zustande kommen ließen. Das sonst allbekannte Prisma {1120} fehlte. Die Formenreihe ging von solchen Krystallen, an denen die Basis das Rhomboeder um das Achtfache übertraf, bis zu solchen, an denen beide gleichmäÙig entwickelt waren. Die Basisflächen sind häufig nach drei Richtungen gestreift u. die Rhomboederflächen rauh. Auf der Basis sitzen häufig infolge Weiterwachsens kleine Rhomboeder, auch weist dieselbe vielfach Ätzfiguren auf von der Gestalt des Rhomboeders {1017}. Ganz anders als die eben beschriebenen Krystalle vom YOGO GULCH sind die von EMERALD BAR, Montana. Sie weisen das Prisma {1120}, die Basis {0001} u. das Rhomboeder {1011} auf. Bisweilen fehlt das Rhomboeder, u. ist das Prisma sehr niedrig, stets sind die Krystalle rauh u. mehr oder minder gestreift. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 4. 424—28. Sheffield Scientific School, New-Haven.) HAZARD.

G. Piolti, *Über den Ursprung des Magnesits von Caselle (Val di Susa)*. Der Magnesit bildet weiÙe Adern in den Zersetzungsprodd. eines Lherzoliths u. mit diesem vergesellschafteten Euphotits (Saussuritgabbro, der Ref.) u. ist durch Einw. von kohlen-säurehaltigem W. auf ersteren, bei gleichzeitiger B. von Serpentin, Opal, sowie von Kalk- u. Eisenoxydulcarbonaten entstanden. Der Olivin u. Diallag des Lherzoliths sind z. T. serpentiniert, dessen Enstatit, Picotit und Chromit hingegen intakt geblieben. Aus dem Feldspat des grobkörnigen Euphotits ist teils Kaolin, teils Saussurit hervorgegangen, aus seinem Augit Talk oder Hornblende, in seinem Kontakt mit dem Serpentin stellt sich Titanit, bald den Ilmenit umrandend, bald isoliert ein. (Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino [2] 47. März 1897; Jahrb. f. Mineral 1897. II. 442—43. Ref. BAUER.) HAZARD.

H. Laspeyres, *Der sogenannte Calcistrontit von Drensteinfurt, Westfalen*. (Z. Krystall 27. 41. 1896; Jahrb. f. Mineral 1897. II. 443. — C. 96. II. 950.) HAZARD.

C. H. Smyth jr., *Entstehung der Talklager der St. Lawrence County, N. Y.* In einem aus Enstatit u. Tremolit bestehenden Gesteine findet sich das Talklager von FOWLER u. EDWARDS. Man trifft den Talk in Schichten von 1—10 m Mächtigkeit, nicht, wie SAHLIN behauptet hat, in Gängen an. Der Talk geht derart in das Enstatit-Tremolitgestein über, daß dadurch auf seine sekundäre Entstehung aus diesen Mineralien zu schließen ist. Die leichte Spaltbarkeit einiger Exemplare ist eine Folge der entsprechenden Eigenschaften der ursprünglichen Minerale. Dieser faserige Talk entstand durch Entw. von Pseudomorphosen nach folgenden Formeln:



CO₂-haltige WW. waren die bei dieser Umwandlung thätigen Agenzien. Der Superintendent der internationalen Pulp Company erhielt folgende Zus. des Talkes.

SiO ₂	FeO	MnO	MgO	H ₂ O	Summe
62,10	1,30	2,15	32,40	2,05	100,00

(School of Mines quarterly 17. 333—41; Jahrb. f. Mineral 1897. II. 446—47. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

G. L. Bourgerel, *Konstitution und Bildung der Bauxite*. Von den zahlreichen durch die verschiedenartigsten Farben gekennzeichneten Varietäten des Bauxits in Südfrankreich (namentlich im Var-Departement) lassen sich eine rote (I.) und eine weiße (II.) Abart besonders deutlich unterscheiden. Erstere liefert das Rohmaterial für die Aluminiumdarst., letztere für die Fabrikation von Aluminiumsulfat. Die Zwischenglieder werden vielfach mit plastischem Thon verknetet und zu feuerfesten Ziegeln gebrannt, obwohl sie hierzu ihr oft beträchtlicher Fe₂O₃- u. TiO₂-Gehalt nicht besonders geeignet macht. Vf. nimmt an, daß die zwischen sedimentären Kalksteinen eingelagerten, bis über 50 m mächtigen Bauxitlager in beckenförmigen Vertiefungen durch Einw. von Ätzkalk auf konz. h. Lsgg. von Aluminium- u. Eisenchlorid entstanden sind (ein Vorgang, der in der Natur wohl kaum vorgekommen sein dürfte, der Ref.):

	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂ ¹⁾	Va Cr etc.	H ₂ O
I.	62—50	24—28	1—7	0,10—4	Sp.	12—13
II.	74—65	0,25—3	12—18	schwankend	—	14

¹⁾ TiO₂ ersetzt SiO₂.

(Mon. scient. [4] 12. I. 21—22. Januar 1897.)

HAZARD.

A Lacroix, *Neubildungsminerale in den Andesiten der Insel Thera (Santorin)*. Ausßer dem bereits von FOUQUÉ gefundenen Tridymit beobachtete Vf. Fayalit mit {011}, {021}, {101}, {111}, {120} in einer Bank des Hypersthenandesites. In Drusenräumen von in Bimssteintuffen eingebetteten Blöcken desselben Gesteins zeigten sich Magnetit, Hämatit, Biotit u. namentlich Hornblende, welche insgesamt in dem unveränderten Fels gar nicht vorkommen. Nach der Auffassung des Vf.'s liegen hier sekundäre Mineralien vor, welche sich durch die Einw. des im Magma ursprünglich enthaltenen u. bei dessen Verfestigung entweichenden Wasserdampfes auf die Komponenten des Andesites (basische Kalknatronfeldspate, Hypersthen, Augit) bildeten. Hiermit hängt auch zusammen, daß in solchen Blöcken die schwarze Gesteinsfarbe nach dem Rande hin allmählich ins Violette übergeht u. zuletzt blendendweiß wird. Als fernere Wirkungen solcher Dampfexhalationen werden die an anderen Punkten der Insel auf vulkanischen Aschen zahlreich aufsitzenden zarten Hypersthennadelchen u. die großen Mengen grüner Augite, welche oft die Hauptm. von in losen Anhäufungen befindlichen Blöcken einer älteren Lava ausmachen, gedeutet. (C. r. de l'Acad. des sciences 125. 1189—91. [27/12.* 1897.]) HAZARD.

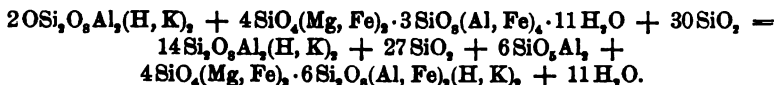
F. W. Starke, H. L. Shock u. Edgar F. Smith, *Die Konstitution des Arsenkieses*. Die Formel des Arsenkieses wird gewöhnlich zu FeSAs angegeben, wonach er als ein Derivat des gewöhnlichen Pyrits erscheint, in dem ein Atom Arsen ein Atom Schwefel ersetzt hat. Frühere Vers., die Natur des Eisens im Arsenkiese zu bestimmen, wie es beim Pyrit u. Markasit geschehen, waren erfolglos. Vf. gingen bei ihren Unters. in folgender Weise vor: Sie setzten einmal eine Probe des Arsenkieses im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohre der Einw. von h. Wasserstoff

aus, dabei wurde quantitativ aller Schwefel ausgetrieben, während im Schiffchen Arsen u. Eisen zurückblieben. Dann — Erhitzen von Arsenkies mit trockenem Chlorammonium in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff, sowie mit Kupfersulfat in geschlossenen Röhren führte zu keinem entscheidenden Resultate — unterwarfen Vff. das Mineral der Einw. von HBr, u. beim Überleiten eines trockenen HCl-Stromes über fein verteilten Arsenkies im Schiffchen ließen sich genaue quantitative Bestimmungen ausführen. Es ergab sich, daß im Arsenkies $\frac{7}{8}$ seines Eisens in Form von Oxydul, $\frac{1}{8}$ als Oxyd, sein Arsen nur im dreiwertigen Zustande enthalten ist. Aus der Leichtigkeit ferner, mit der der Gesamtschwefel durch Wasserstoff entfernt wird, folgt, daß der Schwefel im Arsenkiese wohl kaum in direkter Verb. mit dem Eisen steht. Den so ermittelten Thatsachen würde am besten die empirische Formel $14\text{Fe}^{\text{II}}\text{As}^{\text{III}}\text{S}_2 \cdot 2\text{Fe}^{\text{III}}\text{As}^{\text{III}}\text{S}$ entsprechen; berücksichtigt man den geringen Gehalt an Fe^{III} nicht weiter, so läßt sich folgende befriedigende Konstitution für den Arsen-

kies aufstellen: $\begin{array}{c} \text{As} < \text{Fe} \\ < \text{S} \\ < \text{S} \\ \text{As} < \text{Fe} \end{array}$. Vff. weisen zum Schluss darauf hin, daß solche Formeln

vorläufig, solange wir noch keine Methoden besitzen, die Molekulargrößen von Mineralien zu bestimmen, nur wenig Wert haben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 948—52. Dezember. [30/10.] 1897. Univ. Pennsylvania.) ROTH.

K. Dalmer, *Ergänzende Bemerkungen zu dem Aufsatz über: Chemische Vorgänge bei der Kontaktmetamorphose der Phyllite durch plutonische Eruptivgesteine*. Das grüne, durch HCl zersetzbare Mineral des Phyllits dürfte Thuringit sein, der nach RAMMELSBERG aus dem Thonerdesilikatmolekül (T) $\text{SiO}_2 \cdot 2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ u. dem Olivinmolekül (Ol) $\text{SiO}_2 \cdot 2(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}$ besteht. Hierzu kommen auf 1 T $2\text{H}_2\text{O}$ u. auf 1 Ol $1\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$, so daß sich das Mineral aus 3 T und 4 Ol zusammensetzt, u. seine Formel lauten muß: $7\text{SiO}_2 \cdot 6(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 8(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Beim Vergleich mit anderen Analysen des grünen Minerals ist zu berücksichtigen, daß durch HCl stets auch etwas Muscovit mit zers. wird, daß das Eisenoxydul wegen teilweiser Umwandlung in Oxyd gewöhnlich zu niedrig angegeben ist, u. daß die Hälfte des Gesamtwassergehaltes dem Kaliglimmer zuzurechnen ist. Entsprechend umgerechnete Analysen sind unten angegeben, und zwar unter 1. die des grünen Minerals aus dem Phyllit der Ardennen, unter 2. aus dem thonschieferartigen Phyllit von Sektion Löfsnitz und unter 3. aus dem Quarzphyllit von Sektion Löfsnitz (der Kaligehalt des Salzsäureauszuges betrug hier 1,12%). 1. entspricht einer Mischung von 1 T; 3 Ol, 2. und 3. einer solchen von 2 T; 3 Ol, wenn in 2. 16, in 3. 12,5% Eisenoxydul vorhanden sind. Die Phyllite und auch die Thonschiefer setzen sich also wahrscheinlich aus Kaliglimmer, Quarz u. Thuringit zusammen, und die Thuringitlager des Thüringer Silurs sind die konz. Ausscheidungen des letztgenannten Bestandteils. Der aus Kaliglimmer und einem Magnesiaisenoxydulsilikat mit dem Atomverhältnis des Olivin bestehende Biotit bildet sich leicht aus Thuringit, indem Kiesels. und Kali sich mit den Thonerdesilikatmolekülen des Thuringits vereinen u. diese unter Abscheidung von W. in die Kaliglimmermoleküle des Biotits umwandeln. Die vom Vf. (C. 97. II. 1197) gegebene Formel für die Entstehung eines normalen Andalusitglimmerfelsens aus Phyllit ist folgendermaßen umzugestalten:



Da bei der Umwandlung sehr wohl die gebundene Kiesels. zum Teil frei werden kann, darf man von der Biotitformel 2SiO_2 abtrennen u. erhält dann genau die von TSCHERMAK gegebene Formel. Er besteht alsdann aus 6 Kaliglimmer- u. 5 Olivin-

molekulen. „Der Cordierit ist vielleicht aus einer Verschmelzung von Thuringit, Quarz und Kaliglimmer hervorgegangen, in der Weise, daß je ein Thonerdesilikatmolekül des Thuringits sich unter Ausscheidung von W. mit einem Olivinmolekül und 3 SiO₂, und von den übrig bleibenden Olivinmolekülen je eins sich mit 2 Kaliglimmermolekülen von Kali und W. verbunden hat.“

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	H ₂ O	Summe
1.	24,7	15,8	10,0	19,6	2,9	—	18,7	8,1	100,0
2.	22,7	20,3	35,7		—	1,5	8,2	11,6	100,0
3.	23,6	20,9	32,7		—	2,3	9,6	10,9	100,0

(Jahrb. f. Mineral. 1897. II. 215—18.)

HAZARD.

M. Weibull, *Über Gedritschiefer aus dem südlichen Dalekarlien*. Im Hangenden des Erzlagers der Vester-Silfberggrube tritt Gedritschiefer (Hornblendeschiefer) auf. Derselbe ist ein lichtgraues, feinkörniges, stark quarziges, von Hornblendestengeln durchwachsenes, biotitführendes Gestein. Der Quarz als Hauptbestandteil bildet mit etwas Orthoklas, Magnetit und Apatit ein feinkörniges Aggregat, in dem einige größere Quarzkörner, Albite und quasten- oder garbenförmige Gedritbündel liegen. Die Gedritindividuen sind 2—3 cm lang, kaum 0,5 mm dick, besitzen starken Pleochroismus und löschen gerade aus. Sie enthalten bisweilen Quarz- und Magnetitkörnchen und am Rand, sowie auf Sprüngen etwas Chlorit. Möglichst reines Material ergab bei D. 3,243 nach PÉTRÉN die unter 1. angegebene Zus. Beim Erhitzen giebt der Gedrit eine schwer schmelzbare, magnetische M. Deutet man alles H₂O als Konstitutionsw. und nimmt an, daß neben R²SiO₃ + R²Al₂SiO₅ auch das Silikat R¹Al(SiO₃)₂ an der Zus. teilnimmt, um den Alkali- und Wassergehalt zu erklären, so ergibt die Analyse 10R²SiO₃ + 2R¹Al₂SiO₅ + R¹Al(SiO₃)₂, worin etwa (Fe + Mn) : Mg : H₂O : Na₂ = 6 : 3 : 2 : 1 sich verhalten. Diese Formel erfordert die unter 2. angegebenen Zahlen. — Mit gewissen Gedriten stimmen chemisch übrigens manche Glaukophane annähernd überein.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	47,40	13,68	23,38	2,36	7,32	3,21	Sp.	1,97	99,32
2.	47,39	14,50	25,27		7,17	3,62	—	2,11	—

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar 18. 377. 1896; Jahrb. f. Mineral. 1897. II. 443—45. Ref. SCHEIBE.)

HAZARD.

L. Passarge, *Über Laterite und Roterden in Afrika und Indien*. Die durch zellige Eisenkonkretionen ausgezeichneten eigentlichen Laterite sind nach Vf. gegenüber den anderen auf die Tropen beschränkt. Der zellige Bau entsteht durch die Konzentration des Fe-Gehaltes in rundlichen Schalen, welche die erdigen Substanzen nur so weit umschließen, daß letztere noch miteinander kommunizieren. Die indischen haben noch die Besonderheit, sich an der Luft mit einer Glasur zu überziehen und steinig zu werden, so daß sie als Bausteine dienen. Das in den Lateriten vorhandene rote Eisenoxydhydrat unterscheidet sich vom gelben unserer Böden dadurch, daß es nicht durch Oxydation von Eisenoxydul an der Luft entsteht, sondern durch Fällung von Eisenoxydsalzen mittels Alkalien. Diese roten Oxydhydrate sind viel leichter l. als die gelben, verlieren auch ihr W. viel leichter (schon bei 92°), u. ihre D. ist 5,12 gegenüber 3,95 der gelben. Sie bilden sich leicht bei Ggw. von Salpeters., dagegen nicht bei Anwesenheit von Humuss., daher leicht in den Tropen, schwierig bei uns. Das rote Eisenhydrat der Roterden ohne Konkretionen mag nach Vf. aus dem gelben Hydrat durch häufige Austrocknung u. Erhitzung entstanden sein. Auf die B. der Laterite wird außer der Menge der dem Boden zugeführten Salpeters. auch

noch die Art der ursprünglichen Fe-Verbb. des Gesteins von Einfluss sein, ferner das Vorhandensein von Vegetation, vielleicht auch die Thätigkeit von Mikroorganismen oder der Humus vertilgenden Termiten und der die Humusbildung befördernden Regenwürmer. (Bericht des 6. internationalen Geographenkongresses, London 1895; Jahrb. f. Mineral. 1897. II. 471. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

W. Bruhns, *Petrographische Mitteilungen I.* Vf. bestätigt die von WOLF und TARR bereits ausgesprochene Meinung, dafs das durch seine Verwitterung die poröse Beschaffenheit des Trachyts von Kühlebrunnen bedingende Mineral Sodalith ist (Zus. 1. der mit verd. Salpeters. erhaltenen Lsg. des Gesteinspulvers). Im frischen Gestein bildet der Sodalith farblose isotrope Körner ohne Krystallbegrenzung, meist Lücken zwischen den Sanidinen anfüllend. Der grüne Augit ist Ägirin. Das Gestein im Ganzen hat die Zus. 2. — Am Bruderkreuzberge bei Honnef findet sich ein diesem Sodalithtrachyt äufserlich ähnliches Gestein, das aber weder Sodalith, noch Ägirin enthält, vielmehr nach dem Vorhandensein von Natronorthoklas und Natron in der Bauschanalyse 3. einen Natrontrachyt darstellt. Die dunkle Varietät des nämlichen Gesteins ist plagioklas- und augitreicher und hat die Zus. 4. — Ebenso ähnlich dem Kühlebrunnen-Trachyt, chemisch und mineralisch aber ganz dem eben erwähnten entsprechend ist das Gestein von der Ruine Steinburg bei Hartenfels im Westerwald (Analyse 5.), auch hier wird die glasige Zwischenklemmungsmasse von SS. leicht zerstört u. enthält ziemlich viel Chlor. Noch weiter von den Phonolithen entfernen sich nach dem Vf. die Trachyte von Bolsena u. dem Grofsen Teufelsberg bei Arzbach durch das Vorwalten von K gegenüber Na.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	Glüh- verlust
1.	34,2	31,2	—	—	—	—	—	—	27,9	7,5	—
2.	63,61	16,34	4,30	2,08	Sp.	1,42	0,37	5,54	6,21	0,18	0,77
3.	58,04	16,78	5,13	3,63	Sp.	4,52	2,62	4,14	5,41	Sp.	0,57
4.	57,90	16,01	5,82	4,21	Sp.	5,11	2,34	3,73	4,46	—	0,98
5.	60,89	17,16	3,60	3,18	—	3,07	0,49	4,23	6,88	—	0,37.

(Verh. des naturhist. Ver. d. Rheinl. u. Westf. 53. 39—56; Jahrb. f. Mineral. 1897. II. 474—75. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

K. v. Kraatz-Koschlau, *Der Hornblendebasalt von Mitlechtern.* Der in Hornblendegranit aufsetzende, 6—8 m mächtige Gang besteht in der Mitte aus Hornblendenephelinbasalt mit wenig Plagioklas (Analyse 1.), nach dem Salbande nehmen die Eisenerze zu, und vertritt Biotit die Hornblende, Plagioklas den Nephelin in der Grundmasse. Der durchsetzte Granit ist 40 m vom Kontakt ein Gemenge von Orthoklas und Plagioklas (etwa gleich viel), Biotit, Hornblende und Titanit (Analyse 2.). Im Basaltkontakt wird er porphyritähnlich, die Feldspäte sind nur ganz nahe dem Basalt umkrystallisiert, die Apatite ganz unverändert (Analyse 3.). Der hohe Wassergehalt in 1. ist zwar durch die Serpentinisierung der Olivine erklärbar, da aber auch der veränderte Granit sich gegenüber dem unveränderten durch Wasserreichtum auszeichnet, schliesst Vf. auf ein ursprünglich wasserreiches Basaltmagma, welches den Granit beeinflusste. Tremolit, grüne und braune Hornblende dürften sich nach dem Vf. schon durch ihre Spaltwinkel unterscheiden lassen (55° 10'—25', bzw. 25—35', bzw. 40—50').

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO
1.	40,19	nicht bestimmt	11,91	6,24	6,63	Sp.
2.	61,33	nicht bestimmt	16,12	3,34	3,00	Sp.
3.	58,44	nicht bestimmt	16,77	3,67	2,75	Sp.

	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	12,67	13,13	2,90	2,34	4,19	100,20
2.	5,73	5,45	2,32	3,27	0,85	101,41
3.	4,63	4,64	2,62	4,35	3,02	100,89.

(Notizblatt d. Ver. f. Erdkunde [4] 17. 23—28. Darmstadt 1896; Jahrb. f. Mineral. 1897. II. 475—76. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

Lehache, *Ursprung der artesischen Wässer*. Die Abhandlung behandelt das Grundw. aus Oued-Rhir (Algier), das zur Wasserversorgung der militärischen Grenzetappen verwendet werden soll. Vf. schildert die geologische Beschaffenheit des Thales von Oued-Rhir, das hauptsächlich unter einer mächtigen Sanddecke starke Lagen von Gips enthält. Die hier liegenden, artesisch zum Vorschein kommenden Wässer stammen nicht etwa von den nördlichen Höhenzügen, sondern hängen, wie Vf. durch Vergleich ihrer chem. Zus. mit anderem W. bekannten Ursprungs feststellte, mit alten Flußläufen zusammen, die vom Süden nach Norden ihren Lauf nehmen. Besonders charakteristisch ist der Nitratgehalt dieser Wässer, der zwischen 25—200 mg u. mehr im Liter beträgt. (J. Pharm. Chim. [6] 6. 489—94. 1/12. 1897.) PROSK.

T. Günther, *Untersuchung einer bei Wippenbach in Oberhessen, Kreis Büdingen, entspringenden Mineralwasserquelle*. Die Quelle ist schon seit ca. 50 Jahren bekannt, jedoch bisher nicht analysiert worden. Bei einer Lufttemperatur von 22° zeigte das Wasser eine Temperatur von 10,5°. Es ist reich an CO₂, farb- und geruchlos und zeigt einen stark salzigen, erfrischenden Geschmack. In 1000 g fanden sich:

Substanz:	Gramme	Substanz:	Gramme
Cl	5,6211	SrSO ₄	0,0039
Br	0,0014	CaSO ₄	0,5303
J	Spuren	K ₂ SO ₄	0,4274
SO ₃	0,5101	KCl	0,2202
CO ₂	2,0400	NH ₄ Cl	0,0036
Li ₂ O	0,0135	MgBr ₂	0,0018
FeO	0,0130	MgJ ₂	Spuren
Al ₂ O ₃	0,0004	MgCl ₂	0,5258
CaO	0,7961	LiCl	0,0104
(Davon durch Sd. fällbar	0,5778)	NaCl	8,4295
MgO	0,2241	CaCO ₃	1,0310
SrO	0,0022	FeCO ₃	0,0209
MnO	0,0028	MnCO ₃	0,0045
SiO ₂	0,0037	Na ₂ B ₄ O ₇	0,0014
K ₂ O	0,3698	AlPO ₄	0,0010
Na ₂ O	4,4748	Ca ₃ P ₂ O ₄	0,0007
(NH ₄) ₂ O	0,0018	SiO ₂	0,0135
B ₂ O ₃	0,0007	CO ₂ , halbgebunden .	0,4635
P ₂ O ₅	0,0009	CO ₂ , frei	1,1130
Summe			12,8024
D ¹⁶			1,00915

Hiernach zeigt die Wippenbacher Quelle vorwiegend den Charakter einer Chlor-natrium-Chlorlithiumquelle und steht betreffs ihrer Zus. etwa zwischen der Eisenquelle und der Kochsalzquelle Nr. III. des Soolbades Salzhausen, welches von Wippenbach ca. 8 km Luftlinie entfernt ist. (Z. angew. Ch. 1898. 9—11. 4/1. Gießen. Chem. Unters.-Amt f. d. Prov. Oberhessen.) HEFELMANN.

W. Spring, *Über die Rolle der Eisenverbindungen und der Huminsubstanzen bei der Erscheinung der Färbung des Wassers und über die Ausscheidung dieser*

Substanzen unter dem Einfluß des Sonnenlichtes. Vf. unters. in einem 5 m langen Rohre verd. Legg. von Ferrichlorid einerseits u. von Huminsubstanzen (Torfwasser) andererseits auf ihre Farbe. Vergleicht man die betreffenden Verdd. mit dem Gehalt an Eisen und organischen Substanzen unserer Meere, Seen u. Flüsse, so ergibt sich, daß das W. dieser natürlichen Läufe u. Becken braun bis schwarz aussehen müßte statt blau bis grün. Eine Erklärung für diese Verschiedenheit ergibt sich aus dem Vers., ein Gemisch von verdd. Ferrisalzleg. u. Huminsubstanzenlag. auf seine Farbe zu prüfen. Ein solches Gemisch ist zwar anfangs dunkel gefärbt wird, aber unter dem Einfluß des Lichtes heller und heller, indem sich Trübungen zu Boden setzen. Die Huminsubstanzen werden oxydiert u. verbinden sich in höher oxydiertem Zustande mit Metalloxyden zu unl. Verb. Bei diesem Prozesse wird das Ferrioxyd zu Ferroxyd reduziert, dessen Farbe kaum in Betracht kommt. Das Ferroxyd kann in den natürlichen Wässern wieder Sauerstoff aus der Luft aufnehmen u. nun als Ferriverb. seine Funktion bei der Ausscheidung der Huminsubstanzen wieder ausüben. Vf. vergleicht die Leistung des Eisens bei der Reinigung der natürlichen W. mit der Leistung des Hämoglobins im tierischen Blute. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 34. 578—600. [5/10. 1897.] Lüttich. Inst. f. allgem. Chemie.) FROMM.

G. Carrara, *Chemische Analyse des Mineralwassers von S-Omobono im Imagnathale.* Omobono im Imagnathale liegt etwa 23 km von Bergamo. Das Mineralwasser zeigt D⁴₂₀. 1,00026 und enthält in 10 kg W.:

festen Rückstand bei 110°	4,3838 g
festen Rückstand bei 180°	4,2958 „
Total CO ₂	3,5820 „
Halbgebundene und freie CO ₂	2,1644 „
Schwefelwasserstoff	0,060113 g
	gleich 69,5 ccm bei 760 mm
Stickstoff	118,6 ccm bei 760 mm.

Zur Oxydation der gelösten organischen Substanzen werden gebraucht 0,016 g Sauerstoff. Sehr geringe Mengen von Kupfer, Arsen, Phosphorsäure und Thonerde sind vorhanden. Der fixe Rückstand von 10 kg W. besteht aus:

SiO ₂ = 0,1144 g	Li ₂ O = 0,0002 g
TiO ₂ = 0,0001 „	NH ₄ = 0,0001 „
BaO = 0,0023 „	Cl = 0,0170 „
SrO = 0,0398 „	J = 0,0004 „
CaO = 0,9679 „	SO ₂ = 0,4813 „
MgO = 0,5318 „	Fe ₂ O ₃ = 0,0015 „
Na ₂ O = 0,4611 „	CO ₂ = 0,4176 „
K ₂ O = 0,0623 „	Organ. Subst. = 0,3117 „

Diese Thaten rechnet Vf. wie folgt um. In 10 kg W. sind enthalten:

LiCl = 0,0003 g	CaC ₂ O ₄ H ₂ = 2,8000
NH ₄ Cl = 0,0004 „	MgC ₂ O ₄ H ₂ = 1,9237
NaCl = 0,0216 „	FeC ₂ O ₄ H ₂ = 0,0033
NaJ = 0,0005 „	SiO ₂ = 0,1144
BaSO ₄ = 0,0035 „	TiO ₂ = 0,0001
SrSO ₄ = 0,0707 „	CO ₂ = 0,7468
K ₂ SO ₄ = 0,1153 „	H ₂ S = 0,0601
Na ₂ SO ₄ = 0,7031 „	Stickstoff = 0,1488
Na ₂ C ₂ O ₄ H ₂ = 0,3864 „	Organ. Subst. = 0,3117.

Die bakteriologische Analyse ergibt, daß das Mineralwasser unter die reinsten Wässer zu zählen ist. (Gaz. chim. ital. 27. II. 559—72. 8/1. [Mai 1907.] Padua. Univ.-Institut f. allgem. Chem.) FROMM.

S. Rijkes, *Naturgas im Boden der Niederlande.* Das den Nortonbrunnen Nordhollands entströmende W. ist vielfach mit brennbaren Gasen verunreinigt, welche mit kaum leuchtender Flamme verbrennen und nur schwer vollständig aus dem W. vertrieben werden können. Das Gasvolum beträgt $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{6}$ des Wasservolums, welch' letzteres eine von der Lufttemperatur unabhängige Temperatur von ca. 13° C. besitzt. Die Tiefe, bis zu welcher Gas enthaltendes W. gefunden wird, ist verschieden, ebenso schwankt die Höhe, bis zu der das W. von selbst steigt, und zwar ist letztere zum Teil vom Barometerstand abhängig. Das mehr oder minder braune oder gelbe, salzige, im allgemeinen nur vom Vieh zum Trinken benutzte W. hatte nach BOEKKE im BEEMSTER folgende Eigentümlichkeiten: Abdampfdruckstand 1,9728, Glührückstand (Behandlung mit Na_2CO_3) 1,8450 g, Glühverlust 6,7%, 1. Bestandteile (im Glührückstand) 1,3260, unl. Bestandteile 0,4180 g pro Liter bei folgendem Salzgehalt:

NaCl	KCl	CaCO_3 *)	MgCO_3 *)	Na_2CO_3 *)
0,7071	0,0254	0,1438	0,1993	0,5483

*) Im W. als Dicarbonate vorhanden.

Calciumphosphat	Organ. Stoffe	Al_2O_3 , SiO_2 u. Verlust	Summe
0,1760	0,1518	0,0211	1,9738 g

Gesamtkohlens. im ungekochten W. 1,2897 g oder 652 ccm, von der 0,3081 g oder 155 ccm durch Kochen vertrieben wurden. In neuerer Zeit hat man nach Glührümpfe, Mischen mit Acetylen oder PAe. dieses Naturgas für Beleuchtungszwecke verwenden gelernt. (J. f. Gasbel. 40. 799—800. Hilversum.) HAZARD.

C. Schnabel, *Die neue Kohlensäurequelle bei Sondra in Thüringen.* Die 1895 beim Niederstoßen eines zum Zwecke der Aufsuchung von Kalisalzen angesetzten Bohrloches in einer Tiefe von 196,7 m entdeckte Kohlensäurequelle scheint ihre Entstehung vulkanischen Ereignissen zu verdanken, welche in der Tertiärzeit in der Gegend des Thüringer Waldes eintraten. Die Kohlens. tritt in Gasform unter einem Druck von 17 Atmosphären aus dem Bohrloch aus und scheint in unerschöpflicher Menge vorhanden zu sein, denn in einem Zeitraum von $\frac{3}{4}$ Jahren, während dessen die Kohlens. frei ausströmte, hat der Druck derselben nicht abgenommen. Jetzt ist die Quelle durch geeignete Ventilvorrichtungen abgeschlossen und wird technisch verwertet, und zwar zur Herstellung fl. Kohlens., sowie zum Betrieb der hierfür nötigen Kraftmaschinen und der elektrischen Lichtanlage. Die dem Bohrloche entströmende Kohlensäuremenge beträgt pro Stunde 1004 cbm. Die Kohlens. ist vollständig trocken, frei von übelriechenden und übel schmeckenden Bestandteilen und enthält über 99% CO_2 . Der Rest ist Stickstoff. Von dem letzteren wird sie nach dem LUHMANN'schen Verf. gereinigt, indem man beide Gase unter hohem Druck von W. absorbieren läßt, darauf den Stickstoff durch reine Kohlens. austreibt und dann die reine Kohlens. unter niedrigem Druck aus dem W. ausscheidet. Die durch eine 4 km lange Rohrleitung aus Schmiedeeisen mit dem Bohrloch verbundene Fabrik kann bei Tag- u. Nachtarbeit mindestens 10 000 kg fl. Kohlens. in 24 Stdn. herstellen. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 57. 13—15. 14/1.) POSNER.

J. Früh, *Gasausstömungen im Rheinthal oberhalb des Bodensees.* In Hatlerdorf bei Dornbirn kam fast reines Sumpfgas zu Tage mit einem Schlamm, der in seiner Zus. dem in der Nähe anstehenden Flysch ähnlich ist. „Das Gas muß sich in der Tiefe in einer an organischen Substanzen etwas reicheren, wahrscheinlich torfigen Schicht gebildet haben, welche bei der pendelartigen Änderung der Ablagerung von Seite der Aach zugedeckt u. nun durch Bohrung angezapft worden ist. Es ist höchst wahrscheinlich rezent es Sumpfgas.“ Bei Altenrhein unweit der Rheinmündung in den Bodensee tritt vielerorts Gas aus dem Boden, das auch Fe-Verbb. in dem Schlamm

an die Oberfläche treibt. Aus einem nur 100 Fufs tiefen Bohrloch bei Staad kam eine große Menge Gas, welches in starker Flamme aufloderte, und auch aus dem seichten Seegrund entströmt dasselbe in kleinen, trichterförmigen Öffnungen. Das Sumpfgas entsteht hier ebenfalls aus der Zers. der Cellulose von angehäuften Pflanzenresten, und seine B. begleitet den Verrottungsprozess. (Jahresbericht d. St. Gallischen Naturwissenschaftl. Gesellschaft 1895/96.; Jahrb. f. Mineral. 1897. II. 474. Ref. FUTTERER.) HAZARD.

E. Cohen, *Ein neues Meteoreisen von Beaconsfield, Kolonie Victoria, Australien.* Der ursprünglich 75 kg schwere Block gehört zu denen, die sich durch starke Rostbildung auszeichnen, und deren Zusammenhang durch die mit der Oxydation des Eisenchlorürs Hand in Hand gehende Volumvergrößerung sehr gelockert wird. Es ist ein oktaedrisches Eisen mit grobem Gefüge, dessen ganze Lamellen (Kamazit + Taenit) bis 2 mm Dicke aufwiesen. Der Kamazit herrscht vor, obwohl auch die Menge des Taenits keineswegs geringfügig ist. Unter den accessorischen Bestandteilen fallen 1—2 cm Durchmesser erreichende Troilitknollen auf, welche zunächst von Graphit, dann von Schreibersit umsäumt werden. Letzterer findet sich auch zwischen und in den Balken. Weiter liefen sich bis 4 mm lange und 1 mm dicke Cohenitkrystalle, dann Rhabdit, Taenit, Silikatkörner, Graphit, sowie „teils feine, glanzlose, leicht abschlämbare, kohlige Partikel, teils gröberes Pulver und kleine Brocken einer stark glänzenden, schwer verbrennbaren Kohle, wie sie bisher in keinem Meteoreisen beobachtet zu sein scheint“, nachweisen. Der sich ohne Rückstand in Königswasser lösende, nahezu silberweiße Schreibersit mit D¹¹. 7,1697—7,1754 hatte die Zus. 1. — Die Analyse der Rhabditnadelchen verunglückte zum Teil, liefs aber immerhin erkennen, daß er dieselbe Formel wie der Schreibersit mit erheblich mehr Ni besitzt, nämlich (Fe,Ni,Co)₃P und 42,61% Ni. — Der Taenit mit zinn- bis silberweißer Farbe und stark metallischem Glanz hatte die Zus. 2 und nach Abzug des gesamten Phosphornickeleisens 2a. Er ist der nickelreichste bis jetzt analysierte Taenit. Seine D. wurde für den hohen Ni-Gehalt auffallend niedrig befunden, es gelang nämlich nicht, über D^{18a}. 7,1754 hinauszukommen. — Der wie gewöhnlich durch die Behandlung mit verd. HCl erhaltene Rückstand hatte die Zus. 3 und dürfte vielleicht ein inniges Gemenge von Kamazit mit feinen Taenitblättchen darstellen. — Für den Cohenit wurde unter Abrechnung von 13,06% Schreibersit, D¹⁶. 7,2057 und die Zus. 4 gefunden. — Der Troilit hatte nach Abzug des Graphits und Berechnung auf 100 die Zus. 5 und D²². 4,7379, welch' letztere sehr gut mit der des künstlichen Einfachschwefeleisens (4,7—4,9) übereinstimmt. — Der in nicht für die Analyse ausreichender Menge gewinnbare Graphit hatte D. 2,250—2,292. — Die kohlige Substanz ist eisenschwarz, mit grauschwarzem Strich, vollkommen muscheligen Bruch, metallartigem Glanz. Beim Erhitzen entweicht viel W., und entwickelt sich aromatischer Geruch. D. 1,55—1,65. Zus. des bei 115° getrockneten Materiales unter 6, wonach dasselbe der Glanzkohle am nächsten steht. — Die Silikatkörner dürften zumeist von Olivinen herrühren, andere mit D. 2,64—2,65 sind zweifellos Quarz. Hierzu kommen spärlich: opake Kryställchen von Chromit (?), augitähnliche Splitter, hypersthenähnliche Fragmente, Turmalinsplitter (?), Zirkonmikrolithen. — Die Bauschanalyse des Meteoreisens lieferte die unter 7 angegebenen Zahlen, es ergibt sich danach folgende mineralische Zus.:

Nickeleisen	Phosphornickeleisen	Troilit	Lawrencit	Kohlenstoff
98,07	1,75	0,11	0,02	0,05.

Unter den als Rostrinde zu bezeichnenden Stücken fand sich eins, das nach allen seinen Eigenschaften als Stilpnosiderit zu bezeichnen ist, dasselbe hatte die Zus. 8. — Vielleicht gehört das Meteoreisen mit dem von Cranbourne zusammen.

	Fe	Ni	Co	Cu	P	C
1.	66,92	18,16	0,62	—	14,88	—
2.	49,38	46,39	0,61	—	0,10	0,47
2a.	50,92	47,98	0,63	—	—	0,47
3.	92,09	6,93	0,56	—	0,06	—
4.	90,94	2,22	0,30	—	—	6,54
5.	58,07	4,34	1,52	—	—	—
6.	—	—	—	—	—	76,95
7.	92,56	7,34	0,48	0,02	0,26	0,05

	S	Cl	H	H ₂ O	Differenz (N,O)	Rückstand
1.	—	—	—	—	—	—
2.	—	—	—	—	—	3,07
2a.	—	—	—	—	—	—
3.	—	—	—	—	—	—
4.	—	—	—	—	—	—
5.	36,07	—	—	—	—	—
6.	—	—	2,26	13,22	7,25	1,79
7.	0,04	0,01	—	—	—	—

	Fe ₂ O ₃	NiO + CoO	P ₂ O ₅	SO ₂	Cl	Glühverlust	Unl.	Summe
8.	82,77	1,68	0,48	0,58	0,33	13,41	1,52	100,77.

(Math. natw. Mitt. Berlin 1897. 626—41.)

HAZARD.

Analytische Chemie.

J. Geppert, *Zur Methodik der Gasanalyse und Blutauspumpung*. Der vom Vf. früher (Die Gasanalyse u. ihre physiologische Anwendung, Berlin 1885) angegebene App. dient in ersterer Linie physiologischen Zwecken und ist für die Bestimmung von Kohlens., Sauerstoff u. Stickstoff berechnet. Um auch andere Gase, wie Kohlenoxyd, Methan, Acetylen bestimmen zu können, ist der App. nach dem Prinzipie des FALKLAND'schen App. abgeändert worden, so daß jetzt die Absorption in besonderen Gefäßen geschieht. Der App. ist im Original mit Figuren ausführlich beschrieben. (PFLÜGER's Arch. 69. 472—506. 17/1. Bonn. Pharmakol. Inst.) SIEGFRIED.

H. Revay, *Studien über die elektrolytische Trennung von Kupfer und Silber, Kupfer und Quecksilber und Kupfer und Arsen*. I. Silber und Kupfer. Die elektrolytische Fällung des Silbers aus einer salpetersauren Ag-Cu-Lsg. vollzieht sich glatt bei Spannungen bis zu 1,4 Volt. Um einen gut haftenden, wenn auch nicht durchweg glatten Silberniederschlag zu erhalten, empfiehlt es sich, auf etwa 70° zu erwärmen. Zur Vermeidung von Superoxydbildung an der Anode, muß die Lsg. stark angesäuert werden. Der Trennung in saurer Lsg. ist die in Cyankaliumlsg. vorzuziehen, weil bei dieser Ag in schön weißer, zusammenhängender Form ausfällt. Etwa abgeschiedenes AgCy wird durch Umrühren leicht wieder gel. Ein Nachteil dieser Methode ist die Veränderlichkeit der Zersetzungsspannung mit der Konzentration des Silbers und auch die Differenz beider Spannungen (des Ag u. Cu) ist abhängig von der vorhandenen Menge beider Salze. Ist nämlich in der Lsg. viel Ag und wenig Cu vorhanden, so liegen beide Zersetzungswerte weit auseinander, ist das Verhältnis umgekehrt, so rücken die Spannungen einander näher; in letzterem Falle, d. h. wenn sehr wenig Ag neben viel Cu vorhanden ist, kann unter Umständen das Cu vor dem Ag ausfallen. Vf. arbeitete mit Spannungen von 1,6—1,8 Volt und bei Temperaturen von 45—60°. (Z. f. Elektrochemie 4. 313—16. 5/1. Aachen. Techn. Hochsch.) MEYER.

B. Neumann, Elektrolytische Scheidung des Kupfers von der Gruppe der positiven Metalle (Nickel, Kobalt, Eisen, Zink) für technische Zwecke. Vf. will die Frage entscheiden, wie sich das an der Kathode abgeschiedene Kupfer im elektrolytischen Kupferraffinierungsprozeß verhält, wenn der Elektrolyt größere Mengen der in der Überschrift genannten Metalle enthält. Diese Frage kann besonders für die elektrolytische Scheidung von Kupfer-Nickellegierungen, sowie von Messing praktische Wichtigkeit gewinnen. Für die Vers. wurden gegossene Kupfernickelanoden mit etwa 100 qcm nutzbarer Oberfläche und einer Zusammens. von 48,9% Ni, 50,1% Cu u. 0,63% Fe, sowie Messinganoden von derselben Größe, bestehend aus 0,5 cm starkem gewalzten Blech der Zusammens. 65,35% Cu, 34,24% Zn, 0,30% Pb und 0,10% Fe benutzt. Die Kathoden bestanden aus Kupferblech. Die Vers. wurden in fünf hinter einander geschalteten Zellen vorgenommen, welche treppenförmig aufgestellt und mit Hebern unter einander verbunden waren, so daß der Elektrolyt kontinuierlich durch die Zellen zirkulierte und von der untersten Zelle wieder in das Vorratsgefäß gelangte, von wo er seinen Kreislauf aufs neue begann. Als Stromquelle dienten 4 kleine Akkumulatoren. Die Spannung pro Zelle betrug 0,3–0,4 Volt. Die Zellen waren in ein kupfernes Wasserbad eingebaut, so daß bei konstanter Temperatur gearbeitet wurde. Dieselbe wird zweckmäßig auf 20–30° gehalten. Der Elektrolyt bestand aus einer mit Schwefels. stark angesäuerten konz. CuSO_4 -Lsg. Zur Feststellung des Verlaufes der Elektrolyse wurde der Strom zeitweise unterbrochen, die Kathoden und Anoden gewogen, im Elektrolyten der Gehalt an Cu, Ni, Zn, Säure etc. festgestellt, die Stromstärke beobachtet und die Werte in Tabellen eingetragen. Von den Ergebnissen sei folgendes erwähnt: Bei Beginn der Elektrolyse wird mehr Kupfer abgeschieden als Nickel gelöst, im weiteren Verlauf kehrt sich dies Verhältnis allmählich um; es scheidet sich zunächst auch viel mehr Kupfer an der Kathode ab, als an der Anode in Lsg. geht, eine Folge der schwer angreifbaren Beschaffenheit der Anodenoberfläche; das Plus stammt also aus dem Elektrolyten; auch dieses Verhältnis gestaltet sich allmählich umgekehrt. Die Lsg. wird metallreicher; trotzdem nimmt die Menge der freien S. nicht ab, was aus der Konzentrationszunahme durch Verdunstung erklärt wird. Die absoluten Mengen des gelösten wie des abgeschiedenen Metalles nehmen im Verlaufe der Elektrolyse ab. Das gleiche Bild weisen die beobachteten Stromdichten auf. In den ersten 24 Stdn. war das Kathodenkupfer schön hellrot und in gleichmäßiger Schicht abgeschieden, dann wurde es allmählich dunkel und schwammig, und die Stromausbeute wurde immer schlechter. Die Lsg. enthielt dann aber immer noch Kupfer (nach 32 Stdn. neben 44 g Ni noch 6,5 g Cu). Die Möglichkeit, mit derselben legierten Anode eine ganz kupferfreie Lauge zu erhalten, ist ausgeschlossen. Zur Entfernung der Kupferreste aus der Lauge kann man die Cu-Ni-Anode durch eine solche von reinem Nickel ersetzen und weiter elektrolysieren; doch ist dies Verfahren im Hinblick auf die geringe Stromausbeute, die man dann erzielt, als unrationell und kostspielig zu bezeichnen, und es empfiehlt sich mehr, den Rest des Kupfers mit Schwefelwasserstoff auszufällen. (Schluß folgt.) (Z. f. Elektrochemie 4. 316–22. 5/1. Aachen.) MEYER.

H. Hemmes, Mikrochemische Methode der Glasanalyse. Unter Benutzung der von H. BEHRENS in seiner Anleitung zur mikrochemischen Analyse gegebenen Verf. hat Vf. eine Methode zur Analyse der Glasarten auf mikrochemischem Wege ausgearbeitet. Das von Vf. beschriebene System umfaßt die Elemente K, Na, Ba, Ca, Al, Mn, Zn, Fe, Co, Pb, Cu und B und zerfällt in 27 verschiedene Manipulationen nebst zugehörigen Kommentaren. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Der Wert der Methode wird durch zwei Analysenbeispiele erhärtet. (Rec. trav. chim. Pays.-Bas 16. 369–84. 15/1. [Sept. 1897.] Veendam.) FROMM.

P. N. Raikow, Anwendung von Phloroglucinvanillinlösung zum Nachweis von

Halogenen in organischen Verbindungen. Die schon vor 10 Jahren zum Nachweis von Salzs. empfohlene alkoh. Lsg. von Phloroglucin und Vanillin läßt sich auf folgende Weise zum Nachweis von Halogen in organischen Substanzen verwenden. Man spült ein Porzellanschälchen mit dem Reagens aus, gießt den Überschufs zurück und läßt den A. des in der Schale bleibenden Restes verdunsten oder zündet denselben an. Die nun mit einer farblosen, dünnen Phloroglucinvanillinschicht bedeckte Schale bringt man umgekehrt unmittelbar über die Flamme einer Spirituslampe, in welcher man eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz an einem Draht verbrennt. War die Substanz halogenhaltig, so entsteht auf der Schale sofort der charakteristische rote Farbstoff. Bei der Prüfung gasförmiger Körper entzündet man entweder das Gas selbst oder leitet dasselbe in die Flamme. Meist genügt es, die Substanz mit einigen Tropfen des Reagens zu übergießen u. dann den A. anzuzünden (Chem.-Ztg. 22. 20—21. [12/1.] Sofia. Chem. Lab. d. Hochschule.) POSNER.

K. Wedemeyer, *Ein Wort zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Gunning.* In einer Reihe von Analysen prüft Vf. die Brauchbarkeit des von GUNNING empfohlenen Zusatzes von Kaliumsulfat beim Kochen mit Schwefels. u. empfiehlt denselben ebenfalls. Die Vergleichsanalysen wurden nach den Vorschriften des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen mittels einer mit Phosphorpentoxyd u. metallischem Quecksilber versetzten Schwefels. gemacht u. dieser auf 20 ccm 10 g Kaliumsulfat zugesetzt. Bei Substanzen, die stark schäumen, empfiehlt es sich, das Kaliumsulfat erst nach dem ersten Aufkochen zuzufügen. Die Genauigkeit der Bestimmung wird durch den Zusatz in keiner Weise beeinträchtigt, dagegen ist die Aufschliessung durchschnittlich nach $\frac{1}{2}$ Stde., gegen 2 Stdn. ohne Zusatz, beendet. Das Phosphorpentoxyd läßt sich bei Ggw. von Kaliumsulfat durch das billigere Kupfersulfat ohne Schaden für die Genauigkeit ersetzen, doch wird dann die Zeitdauer des Aufschliessens um 10—15 Minuten verlängert. (Chem.-Ztg. 22. 21. 12/1. Möckern. Landwirtschaftl. Versuchsstation.) POSNER.

W. E. Garrigues, *Die Analyse von Metall-Legierungen nebst einer neuen volumetrischen Methode zur Bestimmung von Kupfer.* Nach einleitenden Worten über den heutigen Stand der Analyse bespricht Vf. in seiner Vorlesung vor der chemischen Sektion der Versammlung der Ingenieure Westpennsylvaniens zunächst die qualitative Bestimmung der in einer Legierung vorhandenen Elemente, die der eigentlichen Analyse immer vorangehen soll. So giebt Vf. ein leichtes und genügendes Verf. zum Nachweis von Antimon, Arsen, Eisen und Zink an, geht dann genauer auf die quantitative Ermittlung des Zinks, besonders als Phosphat, ein und empfiehlt zur Bestimmung des Kupfers eine Methode, die auf der Fällung des Kupfers als Sulfo-cyanat CuSCN und der alkalimetrischen Titrierung der darin enthaltenen Sulfo-cyane. beruht. Die Rk. verläuft quantitativ nach folgender Gleichung: $2\text{CuSCN} + 2\text{NaOH} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2 + 2\text{NaSCN}$. Als Indikator dient Methylorange, gegen das Rhodanatrium sich neutral verhält. — Nach einigen allgemeineren Bemerkungen über das Verhalten der Legierungen bei der Behandlung mit Salpeters. beschreibt Vf. des näheren die Analyse von Bronze und Messing (Abwesenheit von Antimon) und von weißem Metall (Anwesenheit von Antimon.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 934 bis 948. Dezember. [28/10.] 1897. Duquesne Chem. Lab. Pittsburg.) ROTH.

A. Lange u. W. Heffter, *Über die Methoden der Untersuchung des technischen flüssigen Ammoniaks.* Vff. unterwerfen die beiden gebräuchlichen Untersuchungsmethoden einer kritischen Unters. Die beiden Methoden unterscheiden sich wesentlich darin, daß nach LANGE und HERTZ (Z. Angew. Ch. 1897. 224; C. 97. I. 943) das fl. Ammoniak in ein offenes Gefäß, nach BUNTE und EITNER, sowie URBAN (Chem.-Ztg. 1897. 720; C. 97. II. 807) dagegen unter Druck in eine Hahnpipette abgelassen wird. Vff. weisen nach, daß die letztere Methode stets zu niedrige Werte giebt, weil

beim Durchleiten der Luft nach dem Verdunsten des Ammoniaks stets ein Teil des Verdampfungsrückstandes mit fortgeführt wird, der auch in den Absorptionsröhren nicht zurückbleibt, bzw. nach der URBAN'schen Verbesserung die Pipette einmal mit Luft, das andere Mal dagegen mit Ammoniakgas gefüllt gewogen wird. Die Methode von LANGE und HERTZ liefert zwar auch keine genauen, sondern stets zu hohe Resultate, ist aber weit bequemer auszuführen und bietet andererseits dem Konsumenten grössere Garantie, weil sie mit Sicherheit den Höchstgehalt an Verunreinigungen angibt. Die in Amerika übliche Bestimmung des Kp. des fl. Ammoniaks ist noch weit ungenauer. Vf. empfehlen demnach die Methode von LANGE und HERTZ als die beste der bis jetzt bekannten. (Chem. Ind. 21. 2—7. 1/1.) POSNER.

L. de Koningh, *Bestimmung der Mineralbestandteile in Kautschukwaren*. Vf. empfiehlt, folgendermaßen zu verfahren: 5 g der sehr fein verteilten Probe werden in einem zugedeckten Becherglas mit 50 ccm rauchender HCl übergossen und nach einstündigem Stehen etwa 1 Std. auf 70° erhitzt. Nach Zusatz von 50 ccm W. wird darauf filtriert und mit sd. W. gewaschen, bis keine S. mehr nachweisbar. Der Rückstand wird vorsichtig vom Filter in eine gewogene Porzellanschale gebracht, diese, nach dem Trocknen auf dem Wasserbade, etwa 3 Stdn. bei 105° erwärmt, dann gewogen, und so Kautschuk minus dem größeren Tle. seiner l. Asche gefunden; die übrige Asche bestimmt man durch Verbrennen. Einige Proben, welche, direkt verbrannt, ungefähr 50% Asche ergaben, lieferten nach der Behandlung mit S. nur 10% Asche, die hauptsächlich aus Bariumsulfat bestand. Das Säurefiltrat kann dann, wenn nötig, weiter untersucht werden. Vf. bringt noch Belege dafür, daß der Verlust, der von der Einw. der konz. S. auf die organischen Bestandteile herrührt, unberücksichtigt bleiben kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 952—54. Dezember [29/10.] 1897. London.)

ROTH.

Otto Rosenheim und Philip Schidrowitz, *Die Fehling'sche Lösung*. Die Veröffentlichung von JOVITSCHITSCH über die *Fehling'sche Lösung* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2431; C. 97. II. 1163) haben Vf. ebenso mißverstanden wie GEROCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2865; C. 98. I. 146.) Unter Hinweis auf eine von BOVIN u. LOISEAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1790; C. r. d. l'Acad. des sciences 79. 1262; C. 75. 37) gemachte Beobachtung, daß mit dem 50-fachen Vol. destillierten W. versetzte FEHLING'sche Lsg. sich beim Erwärmen unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd trübt, daß dies aber nicht eintritt, wenn man gleichzeitig Salze, wie CaCl₂, BaCl₂, NaCl, NH₄Cl, weins. K u. dgl., zufügt, konstatieren Vf., daß ein Zusatz von KCl, KNO₃ oder K₂SO₄ zur normalen, also stark alkal. FEHLING'schen Lsg. den Wirkungswert derselben nicht verändert. (Vgl. das folgende Ref.) (Chem. News 76. 318—19. 31/12. 1897.)

STELZNER.

M. Siegfried, *Zur Frage der Fehling'schen Lösung*. Vf. weist darauf hin, daß die Publikation seines Schülers JOVITSCHITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2431; C. 97. II. 1163) vielfach falsch aufgefaßt worden zu sein scheint (vgl. das voranstehende Ref.) Nicht in den auf Zusatz von SS. zur normalen *Fehling'schen Lsg.* in der Fl. entstehenden Salzen, sondern in dem hierdurch veranlaßten Mangel an freiem Alkali sieht JOVITSCHITSCH die Ursache, daß mit irgend einer Säure annähernd neutralisierte FEHLING'sche Lsgg. schon beim Erwärmen für sich Cu₂O abscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3133—34. 10/1. [24/12. 1897.] Leipzig.) STELZNER.

Karl Ipsen, *Ein Beitrag zum spektralen Blutnachweis*. Zum Nachweis von Blut wird das zu untersuchende Objekt mehrere Tage mit abs. A. nach Zusatz von wasserfreiem Kupfersulfat bei 38—40° extrahiert, wodurch eine alkoh. Lsg. gewonnen wird, welche das Spektrum des sauren Hämatins zeigt. Durch Zusatz von Alkali wird eine Lsg. erhalten, welche das Spektrum des alkal. Hämatins giebt. Nach Be-

handlung der alkal. Lsg. mit reduzierenden Substanzen wird das Spektrum des reduzierten Hämamins (Hämochromogens) erhalten; diese Probe soll sehr empfindlich sein. (Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. 1898. 111; — Apoth.-Ztg. 13. 31. 12/1.) SIEGFR.

Ivar Bang, *Eine neue Methode zum Nachweis der Albumosen im Harn* (vorläufige Mitteilung). Die SALKOWSKI'sche Methode (Berl. klin. Wchschr. 34. Nr. 17; C. 97. I. 1133) ist nach Vf. mit manchen Fehlerquellen behaftet, die sie für die klinischen Zwecke in Frage stellen. Vf. zentrifugiert zur Auffindung der Albumosen den mit Ammoniumsulfat gesättigten Harn, wobei sich jene, das Eiweiß und das Urobilin neben etwas Harns. und Harnsalzen am Boden festsetzen. Die Lsg. wird abgesehen und der Bodensatz mit 97%igem A. zerrieben. Urobilin geht hierbei in Lsg. Der Rückstand wird in W. gel. und filtriert; auf dem Filter bleiben Eiweiß, Harns. und unl. Salze, das Filtrat enthält die Albumosen, die mittels Biuretrk. nachgewiesen werden. Bei außerordentlich hohem Urobilingehalte des Harns (starke Fluoreszenz bei Zusatz von $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_3$) l. man nach dem Behandeln des Bodensatzes mit A. den Rückstand in W. und schüttelt mit Chlf. und einigen Tropfen Schwefels. aus; die was. Lsg. dient dann zum Nachweis der Albumosen. In 200 ccm Harn kann man nach diesem Verf. die Albumosen in einer Verdünnung von 1:20 bis 30000 nachweisen. Der Harn wird mit Ammoniumsulfat auf einer Asbestplatte, nicht im Wasserbade, gekocht und dann zentrifugiert.

Für klinische Zwecke genügen 10 ccm Harn, der mit 8 g feingepulvertem Ammoniumsulfat im Reagensglase erhitzt, bis sich alles gel. hat, dann einen Augenblick aufgekocht wird. Die h. Fl. — man kann auch die Probe erkalten lassen, wenn die Ammoniumsulfatmenge so gewählt ist, daß das Salz bei gewöhnlicher Temperatur in Lsg. bleibt —, wird $\frac{1}{4}$ —1 Min. zentrifugiert. Der von der Fl. befreite Bodensatz wird nach der Alkoholbehandlung in wenig W. gel., gekocht und filtriert.

Andere normale oder pathologische Harnbestandteile, wie uroerythrinhaltige, uroseinhaltige oder ikterische Harne, geben bei Abwesenheit von Urobilin oder Albumosen keine biuretähnliche Rk. Dagegen kann das *Hämatoporphyrin* zu einer Verwechselung mit der Biuretrk. führen. Dieser Körper wird vom Ammonsulfat teilweise gefällt, geht zwar zum großen Teil in den A. über, es bleibt aber immer noch so viel im Rückstande zurück, daß eine Biuretrk. vorgetäuscht werden kann. Vf. empfiehlt deshalb in dem Falle, wo man nach der Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ein rotes Alkoholextrakt erhält, welches die charakteristischen Spektralfarben des alkal. Hämatoporphyrins giebt, zuerst den Harn mit Bariumchlorid zu versetzen. Urobilin und Albumosen werden nicht niedergeschlagen, wohl aber das Hämatoporphyrin so vollständig, daß es zur Täuschung nicht führen kann. (Dtsch. med. Wchschr. 24. 117—18. Physik.-chem. Inst. Upsala.) PROSKAUER.

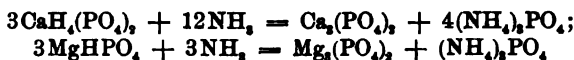
G. Possetto, *Über den Nachweis der Stärkesubstanzen in der Schokolade*. Vf. prüft mehrere Sorten reinen Kakaos mit Jodjodkaliumlsg. u. dann Kakaos, welche mit Stärke, Kartoffelstärke, Dextrin, Kastanienmehl und Maismehl verfälscht sind. Hierbei werden 2 g der gerösteten Probe mit 20 ccm W. 2 Min. lang gekocht, dann 20 ccm W. ohne Umschütteln zugesetzt u. endlich 1—2 ccm einer Lsg. von 5 g Jod in 100 ccm 10%iger Jodkaliumlsg. dazu gegeben. Hierbei ergibt sich, daß die Jodstärkerk. bei allen Verfälschungsmitteln nicht nur intensiv auftritt, sondern auch stundenlang anhält, während die Blaufärbung bei reinen Kakaos entweder gar nicht eintritt oder doch nach spätestens 25 Min. wieder verschwunden ist. Bei Schokolade wird der Vers. mit denselben Mengenverhältnissen ausgeführt u. das Reagensglas mit der gefärbten Fl. für 1 Stunde bei Seite gesetzt; ist nach dieser Zeit die blaue Färbung nicht verschwunden, so liegt eine Verfälschung mit Stärkemehl vor. (Giorn. Farm. Chim. 48. 5—8. Jan. [Dez. 1897.] Turin. Städt. chem. Lab.) FROMM.

K. Farnsteiner u. W. Karsch, *Ein Beitrag sowie ein Vorschlag zur Kontrolle*

der Butter. Vf. betonen die Notwendigkeit, bei jeder verdächtigen Butter wenn möglich auf deren Produktionsort zurückzugreifen, wie dies bereits von mehreren Analytikern u. a. von SENDTNER, empfohlen worden ist. Sie verkennen nicht, daß in allen größeren Städten die Schwierigkeiten dabei fast unüberwindliche sein werden, die Möglichkeit einer allgemeinen Durchführung der Kontrolle wäre jedoch ihrer Ansicht nach gegeben, wenn die landwirtschaftlichen Interessenverbände oder deren Institute die fachgemäße Entnahme der Proben u. die Anstellung der erforderlichen Erhebungen übernehmen würden. (Der von den Vf. eingeschlagene Weg ist von den Analytikern, wo derselbe überhaupt gangbar erschien, in Verdachtsfällen häufig beschritten worden. Das Mittel versagt jedoch fast ausnahmslos bei ausländischer Butter, sowie stets bei der sogen. Dauer- oder Standbutter, die erst Monate nach ihrer Darst. zum Konsum gelangt. D. Ref.) (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. 1898. 16—21. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) HEFELMANN.

Ed. von Raumer, Erfahrungen auf dem Gebiete der Süßweinanalyse. — 1. Extraktbestimmung. Die direkte Bestimmung gab in allen Fällen weit niedrigere Resultate, als alle Tabellen für die indirekte Extraktbestimmung angeben. Der durch Verflüchtigen von Glycerin hervorgerufene Fehler multipliziert sich bei den direkten Extraktbestimmungen dadurch erheblich, daß man große Verdd. anwenden muß, u. sich bei deren Eintrocknung der größte Tl. des vorhandenen Glycerins mit den W.-Dämpfen verflüchtigt. Bei der indirekten Extraktbestimmung verdient die Tabelle von HALENKE und MÖSLINGER unbedingt den Vorrang vor der Tabelle von WINDISCH. — 2. Zuckerfreies Extrakt. Vf. suchte durch rasche Vergärung das zuckerfreie Extrakt zu erhalten. Wenn auch die Resultate mit Bierhefe und Pilshefe unter sich gut übereinstimmten, so wichen doch die mit verschiedenen Hefesorten erlangten Resultate weit von einander ab. So bleibt nur die direkte Analyse als relativ zuverlässig übrig. — 3. P_2O_5 -Bestimmung. Die Titration mit Uran liefert, wie Vf. vor 14 Jahren zeigte, bei den an Fe und Mn teilweise sehr reichen Süßweinen falsche Resultate. WIRTH's Verf. (Chem.-Ztg. 19. 1786; C. 95. II. 946), den entgisteten Wein mit konz. HNO_3 zu oxydieren u. dann P_2O_5 nach dem Mo-Verf. zu bestimmen, ist nicht angängig, weil bei Ggw. von Oxala. P_2O_5 durch Mo-Lsg. nicht quantitativ ausgefällt wird. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ -Lsg. nach WIRTH kommen nach Vf.'s Ansicht störende Mengen von Mn-Salzen in die Lsg. (? D. Ref.) Das Verf. von F. GLASEB u. TH. MÜHLE (Chem.-Ztg. 20. 723; C. 96. I. 802), bei dem die Zers. ebenfalls mit HNO_3 geschieht, dann aber P_2O_5 nach der Citratmethode bestimmt wird, lieferte durchweg um 3—6 mg niedrigere Werte als das Mo-Verf.; in Ausnahmefällen können ganz abnorme Fehler entstehen. Bei vorgängiger Vergärung der Süßweine erlangt man fast ausnahmslos zu niedrige, oft erheblich zu niedrige Werte, außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Hefe P_2O_5 enthält. Bemißt man das Hefequantum zu gering, so zieht sich die Vergärung wochenlang hinaus. Die Bestimmung des P_2O_5 direkt in der Weinasche giebt genügend übereinstimmende Resultate. (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. 1898. 49—54. Jan. Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.) HEFELMANN.

Eduard Spaeth, Die quantitative Bestimmung eines Zusatzes von Neutralisationsmitteln im Biere. Vf. macht einige berichtigende Zusätze zu seinem früher mitgeteilten Verf. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 2. 303; C. 95. II. 1090). Das im Bier vorhandene Ca-Phosphat muß als primäres angenommen werden, da auch das K-Phosphat vorhanden ist, und die Ggw. der im Bier vorhandenen organischen SS. diese B. veranlaßt. Die MgO wird als zweibasisches Phosphat zugegen sein. Bei der Ausfällung der Phosphate von Ca und Mg durch NH_3 wird zwar die völlige Abscheidung von Ca u. Mg erreicht, allein es entstehen nach den Gleichungen:



auch l. NH_4 -Phosphate. Wenn nun auch P_2O_5 der NH_4 -Phosphate auf Zusatz von von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ausgefällt wird, so kann ein kleiner Fehler dadurch entstehen, daß in dem zur P_2O_5 -Bestimmung verwendeten ammoniakalischen Filtrate NH_4 -Phosphat noch vorhanden ist und die diesem entsprechende P_2O_5 -Menge mitbestimmt und fälschlich mit auf KH_2PO_4 berechnet wird. Es wird eben stets etwas mehr P_2O_5 gefunden, als dem wirklichen Verbrauch der Bierasche an Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ N.-S., auf 100 ccm Bier berechnet, entspricht, so daß sich bei der Berechnung eines Zusatzes an Neutralisationsmitteln eine sehr geringe Menge der Bestimmung entziehen kann. — Die allerdings sehr umständliche Methode hat sich in praxi gut bewährt. (Z. Angew. Ch. 1898. 4—5. 4/1. Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.) HEFELM.

E. Pflüger, *Untersuchungen über die quantitative Analyse des Traubenzuckers*. (Kurzes Referat nach PFLÜGER's Arch. 66. 635. s. C. 97. I. 1260). I. Wesen der FEHLING'schen Reaktion und die wichtigsten Fehlerquellen. ALLIHN (J. pr. Chem. 22. 70) hat angegeben, daß ein einmaliges Aufkochen der Dextroselag. mit der alkal. Kupferlag. genüge. Vf. bestätigt den Einwand RUHSAM's (DINGL. Pol. J. 293. 236), daß beim Aufkochen nicht die ganze, dem Traubenzucker entsprechende Menge Kupferoxydul erhalten wird, u. zeigt, daß schon eine Kochdauer von 2 Min. eine stärkere Abscheidung von Kupferoxydul bewirkt, als einmaliges Aufkochen. Es wurden dieselben Werte erhalten, gleichviel, ob die Zuckerlag. mit der kalten FEHLING'schen Lag. gemischt u. dann 2 Min. gekocht, oder ob die Zuckerlag. in die bereits siedende FEHLING'sche Lag. gegossen wurde.

II. Die Analyse des Traubenzuckers nach der Kupferoxydmethode. Die Kupferoxydmethode, bei der das Kupferoxydul durch Glühen in einer Platinschale in Kupferoxyd übergeführt u. als solches gewogen wird, erwies sich als zuverlässig. Zum Filtrieren bedient sich Vf. eines Trichters, auf dem unter Dichtung mittels Gummiringes eine Filterplatte mit zwei übereinander gelegten Filterscheiben u. ein Glaszylinder festgepreßt wird.

III. Die Analyse des Traubenzuckers mit Hilfe der Kupferrhodanürmethode. Die Genauigkeit der Methode wird geprüft u. als ihr Fehler —0,34 bis —0,50%, gefunden. Dieses Defizit fällt fort, wenn für das Kupfer das Atomgewicht 63,47 anstatt 63,18 angenommen wird.

IV. Bestimmung des Traubenzuckers mit der Kupferoxydul- und Kupfermethode. Wurde das Kupferoxydul als solches gewogen, so wurden dieselben Werte wie nach der Methode ALLIHN's erhalten. Vf. findet höhere Werte für die dem Traubenzucker entsprechenden Mengen Kupfer, bzw. Kupferoxydul als RUHSAM. Die Kupferwerte sinken relativ mit Zunahme der Zuckermengen, so entsprechen in Milligrammen:

Zucker	12	26	51	76	101	126	151	176	201	226
Kupfer	32,8	62,1	112,8	163,8	214,3	263,7	310,7	354,6	396,1	435,3

(PFLÜGER's Arch. 69. 399—471. 17/1. Bonn. Physiolog. Lab.) SIEGFRIED.

J. König, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser in den Futter- und Nahrungsmitteln*. Aus den Unters. Vfs. und R. GROSSMANN's geht zunächst hervor, daß durch das übliche Verf. zur Bestimmung der Rohfaser bis zu $\frac{1}{10}$ von vorhandenen Pentosanen ungel. bleiben, u. daß auch bei den FR. SCHULZE'schen Verf. bis zu $\frac{1}{10}$ der vorhandenen Pentosane nicht gel. werden, sondern der Cellulose anhaften bleiben u. meist als solche berechnet werden. Wenn es auch feststeht, daß die Zellmembran aus Anhydriden der Hexosen und Pentosen von verschiedenem Löslichkeitsgrad (aus wahrer Cellulose und sogen. Hemicellulose) besteht, so erlangt

man nach dem HENNEBERG'schen Verf. dennoch keinen relativ richtigen Ausdruck für die Zellmembran, weil je nach der Natur der Futtermittel verschiedene Mengen Pentosane ungel. bleiben. Wenn nun die Pentosane für sich bestimmt werden, so gelangen sie nicht nur doppelt zum Ausdruck, sondern die Rohfaser bildet, da sie bald mehr, bald weniger Pentosane enthält, keinen vergleichbaren Ausdruck mehr. Zur Leg. der Pentosane wurde nach zahlreichen Verss. mit anderen Agenzien mit gutem Erfolg Glycerin verwendet, das ZULKOWSKY bereits zur Leg. von Stärke, M. HÖNIG und GABRIEL für sich allein, resp. unter Zusatz von KOH (33 g auf 1 l) zur Bestimmung der Rohfaser benutzt hatten.

Auf Grund zahlreicher Einzelverss. gelangte Vf. vorläufig zu folgenden Verff.:

1. Verf. Behandeln der Pflanzenstoffe unter Druck im Autoklaven. Je 3 g lufttrockene, d. h. 5—14% W. enthaltende Substanz werden in eine trockene Porzellanschale von 500 ccm Inhalt gebracht, mit 200 ccm Glycerin von D. 1,230, welches 20 g englische H_2SO_4 im l enthält, versetzt, in diesem durch Rühren verteilt, der Glasstab mit dem Rest der 200 ccm Glycerin abgespült und die Schale alsdann in einen Dampftopf gestellt, wie er zum Aufschliessen der Stärke benutzt wird. Nach Verschluss des Dampftopfes wird auf 3 Atm., d. h. bis auf 137 gemessen durch ein Thermometer, das von aussen in die im Deckel befindliche eiserne Tülle gesteckt wird — erwärmt und 1 Stde. lang genau auf diesem Druck gehalten. Darauf lässt man unter Entfernung der Flamme auf 80—100° erkalten, nimmt die Schale heraus, verd. mit 200—250 ccm sd. W. und filtriert sofort durch ein Asbestfilter. Kann man nicht sofort filtrieren, so versetzt man die k. Fl. mit obiger W.-Menge, erwärmt erst vor dem Filtrieren auf 80—90° und nimmt mit der erwärmten Fl. die Filtration vor. Nachdem der Rückstand auf das Asbestfilter gebracht ist, wird erst mit ca. 300—400 ccm sd. W., darauf mit ca. 50 ccm w. A. (93 Vol.-%) u. zuletzt mit einem Gemisch von Ä. und A. so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist.

Darauf wird das Asbestfilter, wenn man keinen GOOCH-Tiegel angewendet hat, in eine Pt-Schale gegeben, getrocknet, gewogen und bei bedecktem Tiegel (oder Schale) völlig weiss gebrannt. Die Diff. zwischen ersterem und letzterem Gew. giebt die aschefreie Rohfaser. — Zur gleichzeitigen Unterss. von 4 Proben werden 4 Porzellanschalen mit Rand in ein Drahtgestell eingesetzt und oben mit einem schwach gewölbten Deckel bedeckt, der auf den 3 Trägern des Gestelles ruht. Zur Schnellfiltration dient eine Saugflasche mit Trichter, in den eine WITT'sche Filterscheibe mit dünnem Asbestpolster eingesetzt ist; ebenso gut brauchbar ist der GOOCH-Tiegel von 90 ccm Inhalt u. 37 mm unterem Durchmesser.

2. Verf. Kochen der Pflanzenstoffe mit Glycerin (ohne Dampftopf.) Je 3 g lufttrockene, d. h. 5—10% W. führende Substanz werden in einem 600 ccm Kolben von SCHOTT eingefüllt, wie oben mit 200 ccm Glycerin (D. 1,230), das 20 g englische H_2SO_4 im l enthält, versetzt, der Kolben mit einem Rückflusskühler verb., der Inhalt bis zum Sd. erhitzt und von da an 1 Stde. genau im Sd. erhalten. Der Kolben ruht auf einer Asbestplatte oder auf einem mit kleinem Rand u. schwacher Asbestlage versehenen eisernen Teller und wird mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein Thermometer bis in die Fl. führt, und dessen andere Öffnung ein Glasröhrchen trägt, das mit dem Rückflusskühler durch ein Schlusstück verb. ist. Bei 120—130° beginnt die Fl. meist stark zu schäumen und ist dann und auch später beim Sd. mehrmals umzuschütteln. Nach 1 stünd. Sd. (Kp. 131—133°) lässt man auf 80—90° erkalten u. verfährt dann weiter nach Verf. 1.

Ähnliche Resultate erhält man, wenn die Substanz mit 200 ccm Glycerin (wie oben) in offenen Schalen $\frac{1}{2}$ Stunde bei 135—137° erhitzt; auch hier erhält man pen-

tosenfreie Rückstände, jedoch nicht so gleichmäßige Resultate wie nach den Verfahren 1 und 2.

Aus den Verss. Vf's ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Bei der Rohfaserbestimmung nach W. HENNEBERG bleiben 1,58—40,73% der ursprünglichen Pentosane ungel., nach Vfs' Verf. nur 0—6,62%. Leguminosen-Rauhfutterstoffe halten die Pentosane scheinbar hartnäckiger zurück als die Gramineen-Rauhfutterstoffe. — 2. Das, was durch H_2SO_4 -haltiges Glycerin aus den Zellstoffen mehr gel. wird, als nach dem alten Verf., besteht vorwiegend aus Pentosanen.

Gleichzeitig mit den Pentosanen wird durch Vfs. Verf. die N-Substanz ziemlich vollständig gelöst, bis auf 0,1—0,4% gegenüber 0,05—0,3% nach dem alten Verf. Selbst bei ölreichen Stoffen ist eine Entfettung überflüssig, um schnell und klar filtrierende Fll. zu erzielen. Verf. 1 liefert scheinbar mehr übereinstimmende Resultate, als das Kochen. — Die Verss. werden fortgesetzt. (Z. Unters. Nahr.- und Genussm. 1898. 3—16. Jan. Münster. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

Bibliographie.

- Adie, R. H., and Wood, T. B., Agricultural Chemistry. 2 volumes. London 1897. 8. 528 pg. with figures. cloth. Mark 7,30.
- Aschermann, O. H., Beiträge zur Kenntnis des Nickelvorkommens von Frankenstein in Schlesien. Breslau 1897. 8. 39 SS. mit 12 Tafeln. Mark 3.
- Barille, A., Phosphate bicalcique. Nouveau mode de préparation et de formation; particularité; structure cristalline. Paris 1897. 8. Mark 2.
- Bilharz, O., Die mechanische Aufbereitung von Erzen und mineralischer Kohle in ihrer Anwendung auf typische Vorkommen. Band II: Die Aufbereitung der mineralischen Kohle. Leipzig 1898. gr. 8. IV und 76 SS. mit Atlas von 12 Tafeln in fol. Mark 22.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1897—98. 167 u. 80 SS. mit Atlas von 57 Tafeln in fol. Mark 56.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von K. Buchka. Für 1896. Heft I. Braunschweig 1897. gr. 8. SS. 1—324. Mark 10.
- Loubié, H., Les Essences Forestières. Partie II: Essences résineuses. Paris 1897. 8. 190 pg. Mark 2,20.
- Partie I; Essences feuillues. 180 pg. Mark 2,20.
- Maubach, H., Das Charakterbild des Apothekers in der Litteratur. Berlin 1897. gr. 8. V u. 285 SS. Mark 4.
- Mercier, G., Guide pratique pour l'Analyse des Urines. 2. édition. Paris 1897. 8. 200 pg. av. 4 planches coloriées et 50 figures. cart. Mark 3,50.
- Minet, A., Electro-Chimie. Production électrochimique des Composés chimiques. Paris 1897. 8. 167 pg. av. 19 figures. Mark 2,20.
- Richter, V. v., Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 8. Auflage, neu bearbeitet von R. Anschütz. Band II: Carbocyclische und heterocyclische Verbindungen. Bonn 1898. 8. XVI u. 704 SS. Mark 13.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1897—98. 676 u. 720 SS. Mark 25.
- Stephan, C., Pharmakognostische Tabelle. 3. Auflage. Berlin 1897. gr. 8. 173 SS. Leinenband. Mark 2,50.
- Turner, A., Das Problem der Krystallisation. Leipzig 1897. gr. 8. VII u. 98 SS. mit 26 Tafeln. Mark 10.
- Tommasi, D., Formulaire physico-chimique. Recueil de tables, formules et renseignements pratiques. Paris 1897. 8. 500 pg. cart. Mark 5,20.
- Vivier, M., Analyse et Essai des Matières Agricoles. Paris 1897. 8. 350 pg. av. figures. cart. Mark 4,30.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Apparate, n. gen. Max Arndt, Aachen, Absorptionsapparat zur Analyse von Gasgemischen. (Patentbl. 18. 869. DRP. 93 848. 19/6. 96.)

Constanz Schmitz, Berlin, Flasche für verflüssigte Gase. Im Inneren einer starkwandigen Flasche sind mehrere, verschieden lange Rohre angeordnet und an dem Verschlussteil derart angebracht, daß jedes derselben mit dem Auslaßventil in Verbindung gebracht werden kann, um die Flasche bis zu verschiedener Höhe füllen, bzw. verschiedene Mengen des verflüssigten Gases aus derselben entnehmen zu können. (Patentbl. 18. 856. DRP. 94 615. 3/3. 97.)

Franz Hemmann, Zwickau i. S., Vorrichtung zur Abdichtung der Filtertücher in Filterpressen. (Patentbl. 18. 874. DRP. 94 646. 23/3. 97.)

Jul. Marx, Berleburg, Herstellung von säurefesten, widerstandsfähigen Gefäßen. Die innere, widerstandsfähige Schicht des Gefäßes wird aus einer geeigneten, natürlichen oder künstlichen Masse hergestellt und dann von außen mit einem zugfesten metallischen Mantel in der Weise umschlossen, daß zwischen beiden Schichten ein Raum bleibt, der mit einer erhärtenden Masse unter höherem Druck ausgefüllt wird. Das so hergestellte Gefäß vereint somit die Vorzüge eines Gefäßes beispielsweise aus Porzellan mit denen eines eisernen. Bei etwaigem Springen der inneren Schicht können die entstandenen Stücke sich nicht lösen, da durch den äußeren Mantel und der mehr oder weniger elastischen Zwischenschicht ein Druck ausgeübt wird, der einen Sprung immer geschlossen hält. Als Material für die Zwischenschicht lassen sich beispielsweise Gips, Cement u. dgl. verwenden. (Patentbl. 18. 833. DRP. 94 874. 28/6. 96.)

Thomas Fairley, Leeds, England, Transport- und Rührschnecke für Wasch- und Auslaugeapparate. Diese Förderschnecke für Wasch- oder Auslaugeapparate wirkt nicht nur fördernd, sondern auch knetend auf das Wasch- oder Auslaugegut, indem sie aus zwei Teilen angefertigt ist. Diese sind so gestaltet, als hätte man eine gewöhnliche Transportschnecke mittels einer durch die Axe gelegten Ebene in zwei Teile geteilt. Verschiebt man nun den einen Teil in der Längsaxe, so entsteht beispielsweise die in der Patentschrift gezeichnete Vorrichtung. Je nach der Neigung der Schaufeln und dem Grad der Verschiebung erreicht man besondere Erfolge hinsichtlich der Schnelligkeit der Förderung oder der mehr oder weniger gründlichen Knetung der anzulauenden Massen. (Patentbl. 19. 2. DRP. 94 850. 5/12. 96.)

Jaroslaw Sykora, Kiew, Rußland, Wärmeaustauschvorrichtung für ununterbrochen hindurchfließende Flüssigkeiten. Zur Vergrößerung des Wärmeübertragungsvermögens werden die die Wärmeaustauschvorrichtung ununterbrochen durchziehenden Fl. mittels äußerer Kräfte in fortwährend ihre Richtung wechselnde, also schwingende oder zitternde Bewegung versetzt. Um für die Schwingungserzeugung möglichst geringer äußerer Kraft zu bedürfen, wird die zu bewegende Fl. elastisch gelagert, so daß sie das Bestreben hat, um eine Gleichgewichtslage zu schwingen. (Patentbl. 18. 850. DRP. 94 976. 25/10. 95.)

Henry James Murney und William Thomas Murney, Goderich, Provinz Ontario, Kanada, Vorrichtung zum Reinigen und Filtrieren von Flüssigkeiten. (Patentbl. 19. 3. DRP. 95 064. 24/4. 97.)

Trockenvorrichtungen. Franklin David Cummer, Cleveland, Ohio, V. St. A., Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen verschiedenartigen Gutes. Nach diesem Verf. tritt ein Gemisch von heißen Gasen u. Luft oder das sonstige Trockenmittel durch den durchlochten Mantel einer rotierenden Trommel in diese ein, kommt also unmittelbar mit dem Trockengut in Berührung und durchzieht darauf in axialer Richtung die Trommel.

Das Trockenmittel wird hierbei vorher bezüglich seiner Temperatur und Menge so geregelt, daß durch die Trommel, je nach der Natur des zu trocknenden Gutes,

an verschiedenen und bestimmten Stellen verschiedene Mengen des Trockenmittels von verschiedener Temperatur hindurchfließen. (Patentbl. 18. 881. DRP. 93 932. 28/8. 95.)

Michele Talmone, Turin, *Röstvorrichtung*. Bei dieser Röstvorrichtung geschieht die Beheizung nicht nur von außen, sondern auch gleichzeitig durch einen heißen, energisch wirkenden Strom reiner Luft von innen. Die Vorrichtung ist derart eingerichtet, daß ein die Feuerung umschließender u. mit der Außenluft in Verbindung stehender Mantel, in welchem die Rösttrommel gelagert ist, und in welchem die Luft vorgewärmt wird, durch den einen Hohlzapfen der Trommel mit einer Vorkammer der Trommel verbunden ist, aus der die erwärmte Luft durch die diese Kammer von dem Trommelinneren trennende Siebwand u. ein zentrales, perforiertes Rohr nach dem Trommelinneren gelangen kann. (Patentbl. 18. 845. DRP. 93 738. 1/1. 97.)

Emil Pafsburg, Berlin, *Neuerung an rotierenden Vakuumtrockenapparat*. Beim Trocknen mehrlartiger Produkte im Vakuum wird von den Wasserdämpfen Flugstaub mitgerissen, welcher die Luftpumpenleitung, den Kondensator und die Luftpumpe verschlammmt. Um diesen aufzufangen, wird ein Auffanggefäß mit einem in Wasser eintauchenden Rohre angebracht. Ferner wird zum Messen des durch die Trocknung entfernten W. das Kondensationswasser in einem mit Wasserstandszeiger und Skala versehenen Sammelbehälter aufzufangen, welcher direkt unter dem Oberflächenkondensator liegt. (Patentbl. 18. 846. DRP. 94 176. 17/2. 97.)

Max König, Dresden, *Trockenvorrichtung*. Diese Trockenvorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß in der rotierenden Trommel ein aus mehreren Elementen bestehender Heizkörper angeordnet ist. Diese Elemente bilden schiefe Ebenen, über welche das Trockengut wegleitet, und deren Neigung durch Drehung des Heizkörpers um die Längsaxe zu dem Zwecke veränderlich gemacht werden kann, ein schnelleres oder langsamerer Gleiten des Trockengutes über die Heizfläche zu bewirken. Die Elemente werden auch aus einzelnen Teilen gebildet, welche verschiedene Neigung erhalten können. (Patentbl. 19. 24. DRP. 94 625. 6/11. 96.)

Johann Walter, Basel, *Vakuumtrockner mit entfernbarem Gehäuse*. (Patentbl. 19. 38. DRP. 94 626. 26/1. 97.)

Desinfektion. Felix Richard, Brüssel, *Brenner für Formaldehyd-Lampen*. (Patentbl. 19. 30. DRP. 94 403. 18/8. 96.)

G. Paul Drosbach, Deuben-Dresden, *Verfahren zur Desinfektion und Konservierung mittels Verdünnungen der Lanthan-, Didym-, Yttrium-, Erbium- und Ytterbiumsalze*. Die Desinfektion oder Konservierung von fäulnisfähigen Substanzen geschieht dadurch, daß denselben Lanthan-, Didym-, Yttrium-, Erbium- und Ytterbiumsalze oder Mischungen dieser Salze unter sich in Verdünnungen von 1:500 bis 1:10 000, je nach dem Mafse der gewünschten fäulnisverhindernden und bazillen-tötenden Wirkung, zugesetzt werden. (Patentbl. 18. 838. DRP. 94 739. 20/11. 96.)

Francois de Rechter und Gustave de Rechter, Brüssel, *Vorrichtung zur Konservierung von Leichen, Desinfizierung von Kleidern u. Räucherung von Nahrungsmitteln*. Der App. zur Konservierung von Leichen, Desinfizierung von Kleidern u. Räucherung von Nahrungsmitteln besteht aus zwei Kammern, von denen die eine zur Aufnahme des zur konservierenden Gegenstandes dient, während in der anderen die Vergasung des Konservierungsmittels, z. B. Formaldehydlösung oder Kreosot, vor sich geht. Beide Kammern sind durch ein Rohr mit einander verbunden, das eine Vorrichtung zum Öffnen und Schließen hat. Um die Wirkung des Konservierungsmittels und dessen Ausnutzung möglichst zu erhöhen, wird in der Konservierungskammer die Atmosphäre durch ein Flügelrad in beständiger Bewegung erhalten und eine Austrocknung der Atmosphäre durch einen mit Chlorcalcium oder Ätzkalk gefüllten Trockenapp. bewirkt. Damit die Bedienung des App. beim Öffnen der Kammer nicht den schädlichen Wirkungen der Desinfektionsgase ausgesetzt ist, werden die Dämpfe vor dem Öffnen neutralisiert. Wird mit Formaldehyd desinfiziert, so dient Ammoniak als Neutralisationsmittel. Die Zuführung des flüssigen Desinfektionsmittels in die Verdampfkammer geschieht mittels einer Vorrichtung, die mit dem bekannten Öltropfapparat identisch ist. (Patentbl. 19. 8. DRP. 95 080. 12/2. 97.)

Apparate.

J. J. Sudborough u. M. E. Feilmann, *Rückflusskühler*. Es werden Apparate vorgeschlagen, bei denen das Kühlw. nicht das Kondensationsrohr umgiebt, sondern in einem innerhalb des Kondensationsrohrs befindlichen Rohr zirkuliert. Die Dämpfe werden in dem ringförmigen Raum zwischen der Außenwand und dem Kühlrohr kondensiert. (Dies Prinzip ist schon mehrfach angewendet, s. WALTHER, C. 94. I. 449; 96. II. 457.) (J. Soc. Chem. Ind. 16. 979—80. 31/12. Nottingham Section. [24/11.*] 1897.)

BODLÄNDER.

Paul Fuchs, *Über eine mit großer Oberfläche wirkende Gaswasch- u. Trockenflasche*. Der Vorzug derselben besteht darin, daß der freie Raum über der Waschfl. für die Absorption nutzbar gemacht ist. In den Cylinder *a* ist ein bis fast zum Boden reichendes Rohr *b* eingeschliften. Das Gaszuleitungsrohr *c* ist in *b* eingeschmolzen und endet in eine mit feinen Löchern versehene Kugel. Letztere Vorrichtung sollte man an allen Waschflaschen anbringen; das Austreten eines Gases aus einem offenen, am unteren Ende wie in der Mitte gleichen Durchmesser besitzenden Einleitungsrohr sorgt entschieden nicht für eine so innige Berührung der Gasblasen mit der Fl. wie diese Vorrichtung. Während beim Austreten größerer Gasmengen durch ein cylindrisches Ausfuhrrohr die Fl. an der Innenwand hochgeschleudert u. in stampfende Bewegung versetzt wird, passiert dasselbe die Waschfl. durch die oben skizzierte Ausflußöffnung in ruhiger Weise in Form kleiner Blasen, so daß H_2SO_4 z. B. davon ein milchiges Aussehen bekommt; mithin wächst auch die Wirksamkeit des App.

Unterhalb des Schliffes ist ein Rohr eingeschmolzen, welches kurz über dem Boden von *b* endet. Der Innenraum von *b* kann mit einem zweiten Trocken- oder Reinigungsmaterial angefüllt werden, also z. B. zur Befreiung eines Gases von H_2O -Dämpfen genügt eine Flasche, deren äußere Füllung konz. Schwefels., deren innere Füllung Calciumchlorid, bedeckt mit etwas Glaswolle, ist. Ebenso können die Füllungen zwei Fl. gleichen oder verschiedenen chemischen Charakters sein, in jedem Fall aber erweitert man die nutz-

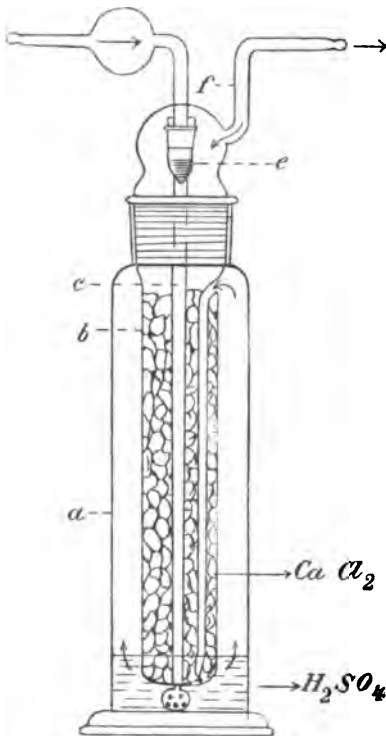


Fig. 28.

bare Oberfläche einer Gaswaschflasche bei dieser Anordnung um ein Bedeutendes, damit gleichzeitig eine Erhöhung des Absorptionseffektes erlangend. Das Gas verläßt die Flasche durch *f*. Es sei noch ein Vers. mitgeteilt, dessen Ergebnis die Ermittlung der erreichten, größeren, absorbierenden Oberfläche war.

Zwei gewogene Kaliapp. wurden mit zwei Waschflaschen, eine nach DRECHSEL, die andere von der hier beschriebenen Art, verbunden. Die Dimensionen beider Flaschen waren gleiche, beide wurden mit je 50 ccm konz. H_2SO_4 gefüllt, das Innenrohr der neuen Gaswaschflasche wurde mit $CaCl_2$ beschickt. Aus einer Druckluftleitung wurde sodann Luft durch den App. getrieben, welche vorher durch W. strich und so mit H_2O -Dämpfen beladen wurde. Nach Beendigung des Vers. wurden die Kaliapp. zurückgewogen; es ergaben sich folgende Resultate:

	Energiegaswaschflasche u. Kaliapparat Nr. 1	DRECHSEL's Gaswasch- flasche u. Kaliapp. Nr. II.
Vor der Reaktion . . .	62,4896 g	72,1315 g
Nach derselben . . .	62,4899 g	72,1344 g
Zunahme	+ 0,0003 g	+ 0,0029 g

Bei gleichen Dimensionen ist die absorbierende Oberfläche um etwa das Zehn-
fache vergrößert worden.

Die neuen *Energiegaswasch-* und *trockenflaschen* sind gesetzlich geschützt und
werden im Glastechnischen Insitut von GUSTAV MÜLLER in Illmenau gefertigt. (Z.
angew. Ch. 1898. 77—78. 25/1.)

ARENDT.

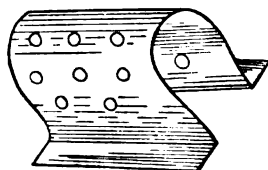


Fig. 29.

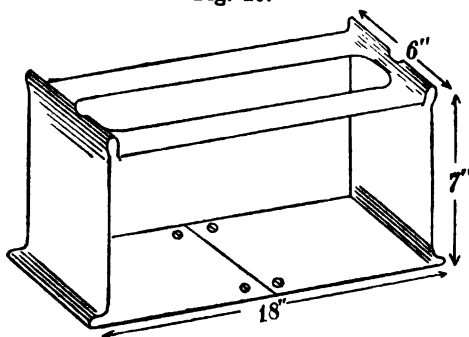


Fig. 30.

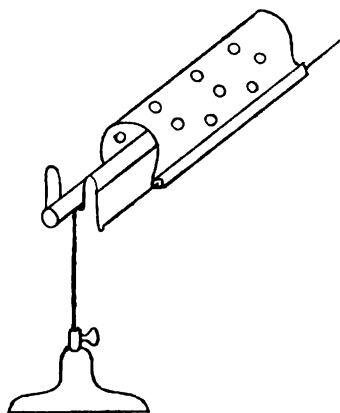


Fig. 31.

H. Jervis, *Laboratoriumsmittelungen. Asbest. Verbrennungsöfen.* (Figg. 29,
30, 31.) Asbest eignet sich zur Herstellung vieler chemischer Apparat, namentlich
dadurch, daß er mit W. eine plastische M. giebt, die beim Trocknen ihre Form be-
hält. So lassen sich aus Asbestpapier leicht die in Verbrennungsöfen anzuwendenden

Deckel (Fig. 29) herstellen. Sie sind viel leichter und weniger zerbrechlich wie die gewöhnlichen Thondeckel. Man durchlocht erst das Papier mit einem Korkbohrer, bringt es dann in W. und formt es feucht über einer Flasche. Ein sehr bequemer Verbrennungssofen der Fig. 30 läßt sich in kurzer Zeit aus einem Stück Stahlblech von 5 Fußs Länge und $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke darstellen. Noch bequemer ist der Apparat Fig. 31, bei dem die zwei Stativ zugleich das Rohr und die Asbestdecke tragen. (Chem. News 77. 5—6. 7/1.)

BODLÄNDER.

A. Goske, Ein neues Asbestfilterrohr. Bei den bekannten Filterröhren geht, wenn der Asbest zu locker sitzt, leicht der Nd. hindurch, während festes Stopfen die Filtration sehr erschwert. Dies wird durch das in Fig. 32 abgebildete Rohr vermieden, das sich an der Spitze des Konus stark verengt und hier ein Kügelchen mit zwei seitlichen engen Löchern enthält. Für den Gebrauch wird auf die Kugel etwas trockener, wolliger Asbest gelegt, mit einem Stabe angedrückt, so daß eine Lage von etwa 5 mm entsteht, und dann unter Saugen ein Quantum aufgeschwemmten Asbests aufgegossen. Dann wird mit h. W. gewaschen u. scharf getrocknet. (Chem.-Ztg. 22. 21. 12/1.)

POSNER.



Fig. 32.



Fig. 33.

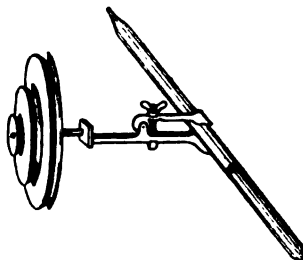


Fig. 34.

Hermann Schultze, Rotationsapparat zur vielseitigen Benützung der Rabe'schen Turbine oder anderer Motoren im Laboratorium. Die im Laboratorium üblichen Röhren weisen, zumal wenn sie lange Zeit unbeaufsichtigt gehen müssen, verschiedene Fehler auf, die Vf. durch folgende Einrichtung vermeiden will. Eine starke eiserne Axe trägt an ihrem oberen Ende eine dreiteilige Holzscheibe (Fig. 33), die als Schwungrad u. gleichzeitig zur Regulierung der Geschwindigkeit dient. Die Axe ist in einer starken Messingröhre gelagert, die sich bequem in eine Laboratoriumsklammer einspannen läßt. Der untere Teil der Axe trägt eingeschraubt ein sogenanntes Zentrierfutter aus Hartgummi, in das sich der Glasstab von geeigneter Dicke, der unten den Rührer trägt, leicht ein- und ausspannen läßt. Die Vorteile bestehen in ruhigem, geräuschlosem Gang und namentlich in der leichten Auswechselbarkeit des Rührers, während Rotationsapp. und Turbine ruhig festgeschraubt bleiben. Spannt man den App. horizontal ein (Fig. 34), so kann er beispielsweise zum Drehen einer Spule, oder unter Anwendung einer eingepaßten Klammer zum Schütteln von Einschmelzröhren, Kolben, Reagensgläsern u. dgl. benutzt werden. (Chem.-Ztg. 22. 21—22. 12/1.)

POSNER.

L. M. Dennis, Eine neue Form des Entladers für Funkenspektren von Lösungen.
Die üblichen Entlader zur Unters. der Funkenspektren von Legg. besitzen Nachteile; dieselben bestehen bei Anwendung ungeschützter Polspitzen in dem Spritzen der Fl. gegen den Spalt des Spektroskopes, bei geschützten, d. h. mit Glasröhrchen umgebenen in der Verdunkelung des Spektrums durch die gegen die Wandungen des Röhrchens geschleuderte Fl., im Austrocknen der unteren Spitze bei länger fortgesetzten

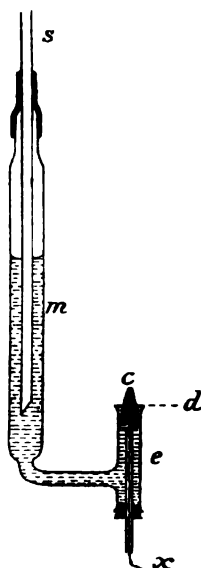


Fig. 35.

Beobachtungen etc. Diese Schwierigkeiten werden durch folgende Einrichtung vermieden: Die untere Polspitze besteht aus dem Platindraht x und dem Graphitkonus c (s. Fig. 35), welcher auf das Ende des Drahtes gesteckt wird, so daß er ein wenig über das Ende des Glasröhrchens herausragt. Der Draht ist in einem engen Glasröhrchen angeschmolzen, welches durch einen Kork gehalten wird. Der App. wird nun gefüllt, indem man das Rohr s entfernt, das Rohr m nach links neigt und die Fl. einlaufen läßt. Rohr s wird dann bis nahe dem Boden von m eingeschoben. Beim Aufrechtstellen des Apparates steigt die Fl. im Seitenarme e bis zum gleichen Niveau mit dem unteren Ende von s . Hierauf zieht man s in die Höhe, bis die Fl. in e bis d gestiegen ist. Durch diese Anordnung wird die Fl., obwohl sie durch den Funken an der Spitze c zum Verdampfen gebracht wird, immer im gleichen Niveau erhalten, indem so lange Luft durch das untere Ende von s eintritt, bis die Fl. in m zum Niveau d gesunken ist. Der Graphitkonus kann durch eine Elektrode aus anderem Material ersetzt werden. Um den Spalt des Spektroskops vor spritzen-

der Fl. zu schützen, wird derselbe mit einer planparallelen Glasplatte bedeckt. Die obere Polspitze, welche in der Figur nicht gezeichnet ist, besteht aus einem isolierten Platindraht oder einem Graphitkonus, um welchen der Draht gewickelt ist. (Z. anorg. Ch. 16. 19–21. 18/1. [19/10. 1897.] Ithaka. N.-Y. Cornell Univ.)

MEYER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

V. H. Veley und J. J. Manley, Die elektrische Leitfähigkeit von Salpetersäure.
Sorgfältig gereinigte Salpeters. mit einem Gehalt von 99,97% HNO_3 hat $D_{25}^{4.}$ 1,54212, $D_{25}^{14.}$ 1,52234 und $D_{25}^{24.}$ 1,50394. Die Leitfähigkeiten wss. Legg. dieser S. wurden nach der Methode von KOHLBAUSCH u. nach der Methode von CAREY FOSTER bestimmt; beide Methoden führten zu den nämlichen Werten. Die Bestimmungen erfolgten bei 0, 15 und 30°. Die Einzelwerte werden in der vorliegenden Quelle nicht angegeben. Bei zunehmender Konzentration nehmen die spezifischen Widerstände zwischen 1,30 u. 30% zuerst schnellst, dann langsamer ab. Von 30–76% steigen die Widerstände und noch schneller von 76–96,12%. Von 96,12–100% tritt eine plötzliche Abnahme der Widerstände ein. Der Temperaturkoeffizient der Legg. mit 1,3–96,12% ist positiv, von 96,12–100% negativ. Da die konzentrierteren Legg. fast gar keine freie Ionen enthalten, liegt nach Anschauung der Vff. hier ein Widerspruch gegen die Dissociationstheorie vor. Trägt man die Gehalte als Abscissen u. die Widerstände als Ordinaten auf, so erhält man deutliche Diskontinuitäten bei Gehalten, die den Formeln $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Minder deutlich ist eine Diskontinuität bei $\text{HNO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Dieselben Hydrate und außerdem noch das Hydrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ treten hervor, wenn man die Temperaturkoeffizienten nach den Konzentrationen aufträgt. (Proc. Royal Soc. London 62. 223—25. [9/12.* 1897.])

BODLÄNDER.

Richard Lorenz, *Über galvanische „Fällungselemente“*. Vf. liefert einen Beitrag zur Frage der Herstellung von Elementen mit unveränderlichem Elektrolyten auf der Grundlage der von ihm angegebenen elektrochemischen Methode zur Darst. der Metallhydroxyde (Z. anorg. Ch. 12. 436; C. 96. II. 723). Dieselbe besteht darin, daß man das Metall, dessen Hydroxyd dargestellt werden soll, als Anode gegenüber einer Kathode von Platin, Kupferoxyd oder dergl. in geeigneten Elektrolyten, wie Alkalichlorid, -nitrat, -sulfat u. a. anwendet. Schickt man durch ein solches System einen Strom, so gehen einerseits Metallionen in Lsg., andererseits bilden sich Hydroxylionen; bei der Vereinigung fällt das Metallhydroxyd aus, und der Elektrolyt erlangt seine ursprüngliche Zus. wieder. Vf. hat nun die elektromotorische Wirksamkeit eines *Zinkhydroxydfällungselementes* geprüft. Dasselbe besteht aus einem amalgamierten Zinkblech, der „Cupronplatte“ (CuO) eines Cupronelementes, und enthält als Elektrolyten Natriumchloridlag. Bezüglich der Klemmungsspannung dieses Elementes ergibt sich, daß dieselbe bei derselben Entladestromstärke ziemlich konstant ist, daß sie jedoch sehr beträchtlich mit der Änderung der letzteren variiert. Hierin verhält sich das Fällungselement dem Cupronelement, mit dem es verglichen wurde, sehr ähnlich; nur arbeitet letzteres mit konstant höheren elektromotorischen Kräften. — Die Polarisation hat im wesentlichen ihren Sitz an der Anode, wie durch Entladung bei Ggw. einer Hilfs Elektrode, ($\text{Hg}[\text{HgCl}]\text{KCl } \frac{1}{2}$ norm.), und Messung des Potentials mit dem Galvanometer nachgewiesen wurde. Die gleichen Messungsreihen wurden vergleichsweise an einem Cupronelement durchgeführt. Bei starker Stromentnahme fallen beide Elemente stark ab; bei geringen Stromentnahmen bis 0,5 Amp./qcm funktionieren die Fällungselemente sehr gut. Dem Vorteile, der durch das Operieren mit einem neutralen und billigen Elektrolyten bedingt wird, stehen jedoch anderen Elementen gegenüber die Nachteile der geringeren elektromotorischen Kraft, sowie der Notwendigkeit einer öfteren Entleerung des Hydroxydschlammes entgegen. (Z. f. Elektrochemie 4. 305—9. 5/1. Zürich. Polytechn.)

MEYER.

William Ramsay und Morris W. Travers, *Über das Brechungsvermögen von Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Wasserstoff und Helium*. Nach dem von Lord RAYLEIGH (Proc. Royal Soc. London 59. 203; C. 96. I. 736) beschriebenen Verf. wurde das Brechungsvermögen der Gase bestimmt. Die Fehler variieren zwischen 1:750 und 1:1000. Jedes Gas wurde mit mehreren anderen Gasen direkt verglichen. Die Resultate stimmen untereinander gut überein. So ergibt sich z. B. für Sauerstoff, bezogen auf Luft = 1 nach den unter Anwendung der folgenden Vergleichsgase ausgeführten Bestimmungen:

Bezogen auf:	Luft	Stickstoff	Wasserstoff	Argon
Brechungsvermögen:	0,9243	0,9247	0,9237	0,9261.

Es ist bezogen auf Luft = 1 das Brechungsvermögen:

Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Argon	Kohlendioxyd
0,4733	0,9243	1,0163	0,9596	1,5316.

Berechnet man aus diesen Zahlen u. der Zus. der Luft (78,15% N_2 , 20,91% O_2 , 0,94% A) das Brechungsvermögen der Luft, so erhält man statt 1 den Wert 0,996 53. Daraus läßt sich schließen, daß das Brechungsvermögen der Mischung zuweilen verschieden sein kann vom Brechungsvermögen, das aus der Zus. berechnet wird.

Während die Bestandteile der Luft schon unvollkommene Gase sind, müssen

Wasserstoff und Helium als vollkommene Gase betrachtet werden. Die Mischung beider Gase in etwa gleichen Volumen hat ein um 2,99%, niedrigeres Brechungsvermögen, als aus dem Brechungsvermögen der einzelnen Gase berechnet wird. Dagegen zeigt ein Gemisch aus gleichen Volumen Sauerstoff u. Kohlendioxyd ein um 0,23% höheres Brechungsvermögen, als die Berechnung ergibt. Wird für die Berechnung statt der $(n-1)$ -Formel die LORENZ-LORENTZ'sche Formel benutzt, so ändern sich die Verhältnisse nicht wesentlich. Es ist das Brechungsvermögen ebenso wie die Dielektrizitätskonstante eine Funktion des Kovolums der Gase. Dieses scheint in der Mischung der Gase ein anderes zu sein, als in den reinen Gasen. Die Unters. der Brechungsindizes bietet mithin ein empfindlicheres Mittel, als die Volumbestimmung, die Abweichungen eines Gasgemisches vom DALTON'schen Gesetz zu ermitteln. (Proc. Royal Soc. London 62. 225—32. [9/12.* 1897.]) BODLÄNDER.

R. Nasini, *Über die Refraktion der Metallcarbonyle. Bemerkungen zu der Abhandlung von J. Ferreira da Silva.* Die Schlussfolgerungen, welche FERREIRA DA SILVA (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 835; C. 96. II. 414) aus den Beobachtungen von MOND u. NASINI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 7. 411; C. 91. II. 151) über die Konstitution des Nickelcarbonyls gezogen hat, sind falsch. Wenn man nicht annehmen will, daß in den Metallcarbonylen die Refraktion des Metalls größer ist als in den übrigen Metallverb., muß man schließen, daß der Kohlenstoff in ihnen eine größere Refraktion besitzt, als in den übrigen Kohlenstoffverb. FERREIRA DA SILVA nimmt aber an, daß der Kohlenstoff in den Metallcarbonylen eine kleinere Refraktion besitzt, als in den übrigen Verb. des vierwertigen Kohlenstoffs. Damit steht aber das hohe Brechungsvermögen der Verb. im Widerspruch. (Gaz. chim. ital. II. 6. 556—59. 8/1. Padua.) BODLÄNDER.

Arthur A. Noyes und Willis E. Whitney, *Der Grad der Lösung fester Substanzen in ihren Lösungen.* Bisher sind Unters. über die Wirkung der Konzentration auf das Lösungsverhältnis einer festen Substanz zu ihrer Lsg. kaum angestellt worden, und zwar wohl wegen der experimentellen Schwierigkeit, die Oberfläche der sich lösenden Substanz während der Lsg. konstant zu erhalten. Vf. führten ihre Vers. in folgender Weise aus: Cylinder aus Benzoes., resp. Bleichlorid — Vf. wählten diese Stoffe wegen ihrer geringen Löslichkeit — wurden auf Glasstäbe gezogen, die beiden Enden dieser Cylinder mit Paraffin verschlossen und die freien Enden der Glasstäbe mit Korken versehen, die in weite Flaschen von 130 ccm Inhalt paßten. Diese Flaschen wurden mit genau 100 ccm destillierten W. angefüllt in einen Thermostaten gebracht, und wenn die gewünschte Temperatur erreicht, wird die Substanz mit dem Pfropfen in der Weise in die betr. Flasche eingeführt, daß die Cylinder in der Mitte derselben sich befinden. Darauf werden die Flaschen genau 10 Minuten durch einen Rotationsapp. — 60 Rotationen in der Minute — rotiert, die Cylinder herausgenommen, und die Lsgg. — die Benzoes. mit NaOH, das Bleichlorid mit Silbernitrat u. Rhodankalium — direkt titriert. Die gleichen Cylinder werden dann noch zweimal in den frisch mit je 100 ccm W. gefüllten Flaschen 30, resp. 60 Minuten rotiert, und die Lsgg. wieder analysiert. — Zur Herleitung eines allgemeinen Gesetzes betrachten Vf. den Vorgang als eine Art Diffusion und denken sich die Cylinder der festen Substanzen umgeben von einem überaus dünnen Häutchen einer gesättigten Lsg., aus der die Diffusion nach allen Tln. des Lösungsmittels stattfindet. Vf. leiten, dem Diffusionsgesetz gemäß, ab, daß die Schnelligkeit der Lsg. proportional sein muß dem Unterschied zwischen der Konzentration der gesättigten Lsg. u. der gerade im Augenblick vorhandenen Lsg., mithin ist also der Grad der Lsg. einer festen Substanz in ihrer Lsg. abhängig von dem Unterschied zwischen der Konzentration dieser Lsg. und der Konzentration der ge-

sättigten Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 930—34. Dezember. [11/10.] 1897. Technologisches Massachusetts Institut. Boston.) ROTH.

Lord Rayleigh, *Über die Dichten von Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Stickoxydul*. Nach der Methode und mit denselben Apparaten, durch welche der Vf. den Unterschied der D. von reinem u. atmosphärischem Stickstoff feststellte, wurde D. der Gase bestimmt. Kohlenoxyd wurde durch Einw. von Schwefels. auf Ferrocyankalium, auf Oxals. und auf Natriumformiat dargestellt. Die Zahlen stimmen bis auf die fünfte Dezimale überein, und es geht schon hieraus hervor, daß das aus dem ameisensauren Salz dargestellte Gas höchstens minimale Mengen Wasserstoff enthalten kann. Bezogen auf O = 32 ergibt sich das Gewicht des Kohlenoxyds zu 27,9989. Da nach SCOTT gleiche Volume dieser Gase genau äquivalent sind, ergibt sich das Atomgewicht von Kohlenstoff zu 11,9989, bezogen auf O = 16. Das Kohlendioxyd hat in einem Gefäße, in welchem Sauerstoff das Gewicht 2,6276 besitzt, das Gewicht 3,6349, woraus sich, bezogen auf Luft = 1, D. 1,52909 ergibt. Nicht ganz sicher konnte das D. des Stickoxyduls festgestellt werden, da es nicht gelang, das Gas völlig von Stickstoff zu reinigen. Folgende Zahlen sind vom Vf. bis jetzt mit dem nämlichen App. ermittelt worden:

Luft frei von H ₂ O und CO ₂	1,00000	Argon	1,37752
Sauerstoff	1,10535	Kohlenoxyd	0,96716
Stickstoff und Argon (atmosphärisch)	0,97209	Kohlendioxyd	1,52909
Stickstoff	0,96737	Stickoxydul	1,52951

(Proc. Royal Soc. London 62. 204—9. [9/12.* 1897.])

BODLÄNDER.

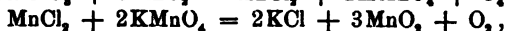
G. Platner, *Über Hydrolyse und Katalyse*. I. Über Hydrolyse. Vf. geht aus von den Verss. von WARBURG u. von PASCHEN über die Einw. von metallischem Hg auf neutrale Salzlsgg. Hierbei wird Hg aufgelöst, und es bildet sich in dem Maße, als dies geschieht, das Hydroxyd des in der Salzlsg. enthaltenen Kations. JAHN hat nun darauf hingewiesen, daß solche Rkk. ihre beste Erklärung in der Annahme finden, daß die Salze in wss. Lsg. neben der Ionenspaltung eine teilweise hydrolytische Spaltung in S. u. Basis erleiden, daß also z. B. NaCl partiell in NaOH und HCl dissociiert sei. Vf. schließt sich dieser Anschauung durchaus an und sucht dieselbe durch neue Verss. zu stützen. Läßt man statt des Quecksilbers Magnesium in Pulverform auf Chloridlsgg. eintreten, so scheidet sich ganz allgemein das Metallhydroxyd ab, während Mg in Lsg. geht; so bildet sich bei der Einw. von Mg auf eine Lsg. von MgCl₂ unter starker Wasserstoffentwicklung ein Nd. von Magnesiumhydroxyd; im Sinne der obigen Anschauung würde dieser Vorgang folgendermaßen zu formulieren sein:



Analog vollzieht sich die Einw. bei den Chloriden von Fe, Ni, Co u. s. w., abgesehen von sekundären Rkk., welche durch die mehr oder weniger leichte Reduzierbarkeit der betr. Metalle veranlaßt werden. — Auch die von FARADAY, dann von GMELIN beschriebene Erscheinung, daß, wenn eine Lsg. von MgSO₄, welche die Anode enthält, gegen reines W. grenzt, welches die Kathode enthält, sich beim Durchgang des Stromes Oxydhydrat an der Grenzschicht bildet, findet in der Annahme eine einfache Erklärung, daß das zur Kathode wandernde Magnesium in ähnlicher Weise auf die Salzlsgg. wirkt, wie oben angeführt. — Außer diesen Thatsachen spricht auch die Spaltung der As-, Sb-, Sn-, Bi- u. a. Salze durch W. für die hydrolytische Spaltung der Salze überhaupt. — Schließlich bildet auch die Einw. der Chlorate auf Salzlsgg. ein interessantes Beispiel solcher Vorgänge. Auf Salze, welche die Neigung

haben, leicht basische Salze zu bilden — die also mit W. starke hydrolytische Dissoziation erleiden — wirkt KClO_3 in der Weise ein, daß unter Freiwerden einer geringen Säuremenge sich basische Salze bilden. Das tritt am stärksten hervor, wenn die freiwerdende S. anderweitig gebunden wird, wenn man z. B. derartige Mischungen zur Depolarisation verwendet. Zinnchloridlsg. mit chloresaurem Kali giebt hierbei z. B. Zinnoxidhydrat und Chlor; analog wirkt Eisenchlorid unter B. eines basischen Fe-Salzes. Bei Verwendung von Salmiaklsg. als Erregungsmittel bekommt man so Spannungen von 1,75, bezw. 1,45 Volt. Eine Erklärung solcher und ähnlicher Vorgänge läßt sich ebenfalls ungezwungen aus der Annahme herleiten, daß die betr. Chloride in Oxydhydrat und Salzs. gespalten sind, und daß letztere auf das Chlorat unter Cl-Entbindung einwirkt.

II. Über Katalyse. Bei Verss. mit Depolarisationsmassen machte Vf. folgende Beobachtungen, welche in Beziehung zu den sogen. katalytischen Vorgängen stehen: Eine Lsg. von KClO_3 und KMnO_4 entwickelt, wenn man Manganchlorürlsg. zusetzt, in der Kälte einen gleichmäßigen Strom von Sauerstoff. Das gebildete MnO_2 wirkt also bei dieser Rk. wie ein Zusatz von Braunstein bei der Entw. von O durch Erhitzen von KClO_3 . Vf. illustriert diese Wirkung durch folgende Gleichungen:



d. h. durch einen kontinuierlichen Kreislauf, in welchem das zunächst gebildete MnO_2 immer wieder durch die Wirkung des KClO_3 in MnCl_2 u. KMnO_4 zurückverwandelt wird, welche beiden Salze sich dann wieder unter MnO_2 -Abscheidung zers. u. s. f. — Als beweisend dafür, daß bei der Zers. von KClO_3 zunächst eine Spaltung in die Ionen erfolgt, führt Vf. die B. von Berliner Blau bei der Einw. von Ferricyankalium auf eine Lsg. von Ferrichlorid und KClO_3 an. Hier wird durch die Abspaltung der K-Ionen aus dem KClO_3 eine Reduktionswirkung verursacht, insofern der B. von Berliner Blau der Übergang von Ferri- in Ferrocyanalkalium vorhergehen muß, ein Vorgang, der sich nach Ansicht des Vf.'s folgendermaßen abspielt:



(die Gleichung ist nicht identisch; es müssen sich, falls der Vorgang in diesem Sinne thatsächlich stattfindet, noch 3 Atome O entwickeln. D. Ref.). — Die sogen. katalytischen Wirkungen, welche gewisse Oxyde in Ggw. von Hypochloriten ausüben, lassen sich ganz analog erklären wie die besprochene Umsetzung des KClO_3 durch MnO_2 . Bei der Einw. von Kobalhydroxyd auf Chlorkalk z. B. bildet die freie unterchlorige S. etwas CoCl_2 unter Abgabe von Sauerstoff; dieses bildet mit Calciumhydroxyd Kobaltoxydulhydrat, welches durch den Sauerstoff wiederum oxydiert wird u. s. w. — Vf. hat solche „katalytische“ Prozesse mit Vorteil zur Kombination von Depolarisationsmassen mit Hilfe von Chloraten verwendet. Besonders bewährt hat sich eine Mischung von Ferrisulfat u. Kaliumchlorat unter Zusatz von Mangan-superoxyd oder anderen Superoxyden. Vf. will in einer ferneren Publikation über die Wirksamkeit solcher Elemente berichten und die Folgerungen beleuchten, welche sich aus obigen Gesichtspunkten für die Wirkung der erregenden Salzlsgg. in galvanischen Elementen ergeben. (Elektrochem. Ztschr. 4. 218—22.) MEYER.

F. Wald, *Elementare chemische Betrachtungen*. Jeder Chemiker legt den einfachsten, wie den kompliziertesten Unterss. über die Bestandteile eines Stoffes unbewußt die „n + 1-Regel“ zu Grunde. Diese sagt aus, daß wenn N Stoffe bei ihrer Vereinigung, ϱ neue Stoffe geben, $N + \varrho = n + 1$ sein muß, wo n die mindeste Anzahl der Bestandteile ist, die erst aus dem Auftreten von ϱ Stoffen aus N ursprünglichen Stoffen bestimmt wird. Die so ermittelte Zahl n kann kleiner sein, als die wirkliche; es wird dann andere Rkk. geben, die so viel Stoffe, Phasen, liefern,

dafs der höhere Wert von n sich ergibt. Dem chemischen Anfangsunterricht sollte zur genauen Definition der stofflichen Identität oder Verschiedenheit, sowie von chemischen Verb. die Phasenregel in einer elementaren Gestalt zu Grunde gelegt werden. Stofflich identisch sind Phasen, welche koexistierend der Phasenregel für einen Bestandteil entsprechen. Alle anderen Körper sind chemisch verschieden. Chemische Individuen sind Phasen, welche in einem Phasensystem mit wenigstens einer unabhängigen Variation entstanden sind und bei allen mit dem Bestande des Phasensystems verträglichen Variationen merklich konstante Zus. behalten. Schärfer definierbar als die von den Chemikern gewöhnlich angenommenen Bestandteile einer Verb. sind die „unabhängigen“ Bestandteile der Phasenregel, aus denen die Verb. und Mischungen auf eine thermodynamisch umkehrbare Weise entstehend gedacht werden können. (Z. physik. Ch. 24. 633—50. 31/12. 1897. Kladno.) BODLÄNDER.

Br. Pawlewski, Zur Theorie der Lösungen. In früheren Unterss. des Vf.'s, die er gegen Einwürfe von OSTWALD und ROLOFF verteidigt, ist festgestellt worden, dafs die Schmelzkurven von Mischungen meist ein System von zwei Geraden sind, die sich im eutektischen Punkte schneiden. Für die Zus. des eutektischen Gemisches gilt die Beziehung $\Delta p' = \Delta' p$, wo p und p' die Molekülprocente der beiden Bestandteile, Δ und Δ' die molekularen Schmelzpunktniedrigungen sind. Dieses normale Verhalten zeigen auch Mischungen aus m-Chlornitrobenzol, F. 45,5°, und p-Dibrombenzol, F. 88,3°. Das eutektische Gemisch hat F. 35,7° und enthält 32,99 Gewichtsprocente p-Dibrombenzol. Ein anomales Verhalten zeigen dagegen Mischungen aus p-Chlornitrobenzol und p-Dibrombenzol. Diese Substanzen, deren F. nur 4° aus einander liegen, geben eine Schmelzpunktskurve der Gemische mit drei deutlich ausgeprägten Minima. Diese liegen bei Gemischen mit 21,7, 45,1 und 67,7 Molekülprozenten p-Dibrombenzol. Eine Erklärung dieser Erscheinung vermag der Vf. nicht zu geben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2805—7. 13/12. 1897. Lemberg.) BODL.

G. Carrara und U. Rossi, Über die Energie gewisser Basen von gemischter Funktion. (Gaz. chim. ital. 6. II. 505—32. 8/1. — C. 97. II. 937. 1042. 1068.) BODL.

R. Nasini, Über einige neue Gesetze über das Molekularvolum der Flüssigkeiten. (Gaz. chim. ital. II. 6. 533—55. 8/1. — C. 97. II. 931—1046.) BODLÄNDER.

A. Ponsot, Osmotische Messungen. Eine Lsg. mit 1,235 g Rohrzucker im Liter zeigte in einem durch eine halbdurchlässige Wand von reinem W. getrennten Gefäfs bei 11,8° Steighöhen von 870—873 mm, in zwei anderen Gefäfsen die Steighöhen 867 bis 873 u. 867 mm. Die theoretische Steighöhe ist 870 mm. Bei 0,8° zeigte die Rohrzuckerlsg. eine Steighöhe von 846 mm. Eine Lsg. von 0,6175 g im Liter hatte die Steighöhe 433—444. Die von RAOULT angenommene Dissociation von Rohrzucker in verd. Lsgg. findet demnach nicht statt. Es ergibt sich, dafs die kryoskopische Konstante des W. 18,70 sein mufs. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 9—10. 5/1.) BODL.

Joh. Pinnow, Explosionsfiguren. Vf. hatte früher (Septemberheft der Zeitschr. für physik. und chem. Unterricht 1896) über das Niederschlagen von Wasserdampf in regelmäßigen Ringen bei Knallgasexplosionen in eingestaubten Probierröhrchen berichtet. Es ist jetzt gelungen, diese Figuren durch Einleiten von Fluorsilicium zu fixieren und die Ablagerungen von Kieselfluorwasserstoff und Kiesels. zu photographieren. Die reichlichste Ablagerung von W. ist bei jedem Ring der Mündung des Glases zugewandt und „nach der Kuppe hin abnehmend, gleichsam, als wenn durch einzelne von der Mündung ausgehende Stöße der Staub aufgewirbelt worden wäre“. Vf. teilt Messungen über den Abstand der Ringe und über Weite und Länge der Probierröhrchen mit und schließt aus denselben, dafs die Entfernung der Ringe vornehmlich von der Weite der Probierröhrchen abhängig ist. Es sprechen aber andere Umstände, z. B. Zus. des Gasgemisches, mit, vgl. BERTHELOT u. VIEILLE, C. r. d.

l'Acad. des sciences 98. 649, deren Beobachtungen der Verfasser bestätigt. Der pfeifende Ton bei Explosionen von Knallgas spricht dafür, daß die Explosion sich aus einer Reihe von Explosionen zusammensetzt. (J. pr. Chem. 56. 520—21. 15/1. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) HESSE.

Anorganische Chemie.

T. Gigli, Beitrag zur Kenntnis des Knallgases. Die Explosion von Knallgas kann sich durch eine sehr enge Öffnung oder ein enges, mehrere Centimeter langes Rohr fortpflanzen. Als aus einer mit Knallgas gefüllten, mit einem kleinen Messinghahn und einem etwa 10 cm langen zugespitzten Glasrohre versehenen tierischen Blase das Gas in Seifenlg. gepreßt wurde, um als Vorlesungsversuch die Seifenblasen explodieren zu lassen, explodierte die ganze Blase mit furchtbarer Heftigkeit, als die Flamme genähert wurde, während das spitze Ende des Glasrohrs noch in die Seifenlg. tauchte. (Chem.-Ztg. 22. 39. 19/1.) POSNER.

P. Termier, Krystallform des Lithiumborates, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Das Salz wurde von H. LE CHATELIER dargestellt. Rhomboedrisch. Bisher beobachtet $\{10\bar{1}1\}$ (Grundrhomboeder mit $132^\circ 32'$ Kantenwinkel), $\{01\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$ u. $\{0001\}$. Hexagonale, 1 cm lange und 6—7 mm dicke Tafeln, welche hauptsächlich durch $\{0001\}$ u. $\{10\bar{1}0\}$ begrenzt werden. $a : c = 1 : 0,944$. Frisch dargestellt sind die Krystalle farblos u. vollkommen durchsichtig, an der Luft werden sie undurchsichtig und bedecken sich mit weißen Pünktchen. Optisch einaxig positiv. Die Analyse führte genau auf die oben angegebene Formel. D. wurde mit 1,38 vielleicht etwas zu hoch ermittelt, da das Material wohl bereits etwas W. abgegeben hatte. (Bull. Soc. franç. Minéral. 20. 257—58. 14/1.) HAZARD.

Marcell Karcz, Wasserhaltiges Kalkhydrat. Durch Löschen von chemisch reinem Kalk (aus Calciumoxalat) mit einem Überschuss an ausgekochtem destillierten W., mehrtägiges Stehenlassen bei 60° , Abpressen und Trocknen über Kalilauge erhält Vf. ein Kalkhydrat als weißes körniges Pulver, welchem die Zus. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Das Präparat verliert sein Additionswasser schon bei 60 — 70° vollständig und bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Aufbewahren teilweise. (Chem.-Ztg. 22. 38—39. 19/1.) POSNER.

A. Barillé, Über Dicalciumphosphat. Beim Versetzen einer Lsg. von Monocalciumphosphat mit NH_3 geht die Hälfte der Phosphors. an das NH_3 , und es entsteht neben gel. Ammoniumphosphat ein Nd. von Dicalciumphosphat. Durch Fällen des Filtrats mit CaCl_2 scheidet sich der Rest der Phosphors. als Dicalciumphosphat aus, während NH_4Cl in Lsg. bleibt. Diese Rk. verläuft jedoch nicht glatt, sondern es finden dabei noch andere Umsetzungen statt. Die Rk. vollzieht sich wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:

1. $12(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 12\text{CaCl}_2 = 24\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$.
2. $3\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$ (durch Einw. von H_2O).
3. $4\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 12\text{CaHPO}_4$.

Auf Grund dieser Rkk. empfiehlt Vf. folgendes Verf. zur Darst. von Dicalciumphosphat: 1 kg weißgebrannte Knochenasche wird mit h. W. angerührt und nach und nach mit 1,454 kg roher HCl (1,17) versetzt. Nach beendeter Rk. werden 3 l h. W. zugegeben, wodurch Monocalciumphosphat und CaCl_2 in Lsg. gehen, alsdann wird filtriert und auf 10 l verd. In die Lsg. läßt man nun langsam ein Gemisch von 442 g NH_3 (0,925) mit dem zwanzigfachen Gewicht W. einfließen, filtriert dem gebildeten Nd. von Dicalciumphosphat ab (Filtrat soll noch schwach sauer reagieren), wäscht ihn mit W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. aus u. trocknet bei 60° . —

Das erhaltene Prod. ist ein leichtes, schneeweisses, glänzendes, aus durchscheinenden, hexagonalen Blättchen bestehendes Pulver, welches mit $4\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert und in 6000 Tln. W. l. ist. Die Lsg. zers. sich beim Eindampfen und Kochen nicht. Das Dicalciumphosphat löst sich in kohlensäurehaltigem W. zu 0,069% und dürfte geeignet sein, das Tricalciumphosphat in der Medizin zu ersetzen. (Rép. de Pharm. 1897. 529; Pharm. Centr.-H. 39. 24—25. 13/1.) v. SODEN.

A. Barillé, *Calciumchlorhydrophosphatlösung* wird dargestellt, indem man zu einer möglichst konz. wss. Lsg. von Dicalciumphosphat (vorst. Ref.) langsam so viel 10%ig. HCl einfliesen läßt, daß auf 1 g Phosphat genau 6,43 ccm S. kommen. Dann löst man in W. und klärt die meist schwach trübe Lsg. durch Absitzenlassen. (Rép. de Pharm. 1897. 536; Pharm. Centr.-H. 39. 25. 13/1.) v. SODEN.

O. Boudonard, *Über den Monazitsand von Nordkarolina*. Zur quantitativen Analyse dieses Minerals benutzt Vf. das folgende Verf.: 20 g feinpulverisiertes Mineral werden mit 40 g Na_2CO_3 zum ruhigen Schmelzen erhitzt, mit W. bis zum Aufhören der alkal. Rk. desselben behandelt und in den so erhaltenen Lsgg. Phosphors. und SiO_2 bestimmt. Der unl. Rückstand wird mit $\frac{1}{2}$ Tln. H_2SO_4 behandelt, zur Trockne verdampft, Verdampfungsrückstand mit W. aufgenommen und diese Operationen mehrmals wiederholt. Die Reinheit der zurückgebliebenen SiO_2 wird durch Umwandlung in Fluorsilicium festgestellt. Eine vollständige Einw. konnte nicht erzielt werden. In der untenstehenden Analyse ist der zurückbleibende Anteil als „unl. Rückstand“ bezeichnet. Die durch Zusatz von Na-Sulfat zur Lsg. der Sulfate ausgefällten Doppelsulfate werden mit einer gesättigten Natriumsulfatlsg. gewaschen. Man erhält so die Erden der Cergruppe. Die Doppelsulfate werden mit NaOH zers., die Oxyde in Nitrate verwandelt und letztere mit 5 Tln. KNO_3 auf 340° erhitzt. Nach Aufhören der Entw. nitroser Dämpfe wird die Schmelze mit W. aufgenommen, das Cerium als Dioxyd bestimmt und aus den Waschw. Lanthan und Didym mit NH_3 gefällt.

Die Mutterlauge der Doppelsulfate werden mit NH_3 versetzt, die klare Fl. enthält die Erdalkalimetalle, mit Ausnahme von Mg, und die Alkalien. Die gefällten Oxyde werden mit Königswasser kurze Zeit gekocht, wodurch Titan als Metatitan-säure ausgefällt wird. Durch Zusatz von Oxals. zur neutralisierten Lsg. werden die Oxalate des Thoriums und der Yttererden ausgefällt, aus denen das Thorium als Kaliumdoppelsulfat isoliert wird. Die Flüssigkeit enthält Zirkon, Eisen, Aluminium, Beryllium, Magnesium und das Titan, welches nicht als Titans. ausgefällt wurde. Zr und Ti werden als Hyposulfite ausgeschieden u. das erstere vom letzteren durch seine Doppelverb. mit K-Sulfat getrennt. Fe, Al und Be werden mittels NH_3 in Ggw. von NH_4Cl ausgefällt, Ndd. mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zur Abscheidung des Berylliums digeriert und Mg als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt. Diese Analyse des Monazitsandes ergab folgende Resultate:

	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	ThO ₂	ZrO ₂	CeO ₂	<u>Di₂O₃ + La₂O₃</u>	
	9,56	6,63	39,48	2,42	5,75	12,50	8,07	
Ytterbasen	<u>Fe₂O₃</u>		<u>Al₂O₃</u>	Be ₂ O ₃	MgO	CaO	Gas	Unl. Rückstand
	0,48		9,85	Spuren	3,74	Spuren	0,20	1,55.
(Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 10—13. 5/1.)								HESSE.

O. Boudonard, *Über das Cerium*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 59—64. 20/1. — C. 98. I. 17.) HESSE.

Julian Treumann, *Über die Rostschutzmittel und deren Wertbestimmung*. (Forts. v. S. 179.) Schutzanstriche. Als solche sind alle diejenigen zur Erzeugung

von Schutzdecken benutzten Materialien zu bezeichnen, die mittels des Pineels auf das Eisen aufgetragen werden. Sie bestehen entweder ausschließlich aus Fll. oder aus einem Gemenge von flüssigen und festen Stoffen, oder sie sind saibenartig und müssen vor dem Auftragen durch Erwärmen in den erforderlichen Flüssigkeitszustand übergeführt werden. Hierher gehören die Überzüge aus Teer u. dessen Destillationsprodd., solche aus Teerpech oder Asphalt, Schutzanstriche mit Öl, Mineralöl, Fett- und Seifenlsg., Farbenanstriche aus Öl- oder Lackfarben, Lackfirnissen, Dicköl etc. Als Material zur Darst. der am meisten gebräuchlichen letzten Gruppe von Schutzanstrichen dient in erster Linie Leinölfirnis. Nach dem alten Verf. wird Leinöl unter Zusatz von PbO oder von Bleimennige und MnO₂ (in neuerer Zeit auch von Manganoxydhydrat) längere Zeit auf 180—250° erhitzt. Nach einer zweiten Methode wird das Öl auf 130—150° erhitzt und in demselben leinölsaures oder harzsaures Mangan oder Gemenge von harzs. Mn u. harzs. Pb aufgelöst, oder endlich drittens wird das letztere Verf. mit einer gleichzeitigen Oxydation des Öles durch Luftzuführung verbunden. Oxydiert man rohes Leinöl durch Luftzuführung, so tritt zunächst eine Zers. der Glyceride der Öls., Palmitins. u. Myristins. ein, gleichzeitig aber auch eine partielle Zers. des Linoleins, indem freie Leinöls. und daraus gebildete Linoxys. auftritt. Das abgespaltene Glycerin wird, wenigstens teilweise, in Akrolein verwandelt. Treibt man die Oxydation nicht zu weit, so erhält man ein oxydiertes Leinöl, das weit schneller trocknet, als rohes Leinöl. Hand in Hand mit der fortschreitenden Oxydation geht eine Eindickung des Öles, welche den Aufstrich in dünner Schicht erschwert. Man löst deshalb in dem Öl eine geringe Menge (bis zu 1%) harzsaures oder leinölsaures Mn, nimmt einen Teil des Trocknungsprozesses durch Oxydation des Öles mittels Luftzuführung vorweg und befähigt dadurch den aufgestrichenen Firnis durch die bereits eingeleitete und zum Teil bewirkte Oxydation und die O übertragende Wirkung der Mn-Salze zu genügend raschem Auftrocknen. — Die Oxydation der Linoleins. zu Linoxyn schreitet auch nach dem Eintrocknen der Anstriche zu einer klebfreien Schicht noch fort. Je schneller diese Oxydation erfolgt und je energischer dieselbe schon bei der Firnisbereitung eingeleitet wurde, um so schneller geht auch die eingetrocknete Firnisschicht ihrer vollständigen Zers. entgegen, die MULDER sehr treffend „Verwesung“ genannt hat. Die Dauer eines tadellosen Firnisüberzuges wird durchschnittlich auf 6 Jahre geschätzt; eine Verlängerung der Haltbarkeit wird durch neue Überzüge mit Firnis erreicht. Firnisse, welche Metallseifen in größerer Menge enthalten, unterliegen der Zers. weit schneller, als solche, die nur geringe Mengen von Metallseifen führen. Eine langsame, sich über viele Monate erstreckende Umwandlung der Hauptbestandteile des Firnisses in Linoxyn bedingt in erster Linie den Gebrauchswert des Firnisses: schnell trocknen ist keineswegs identisch mit gut trocknen, wie MULDER bereits hervorhob. (Ztschr. f. öffentl. Chemie 3. 625—34. 24/12. [9/12.] 1897. Hannover. Öff. Lab. d. Vf.'s.)

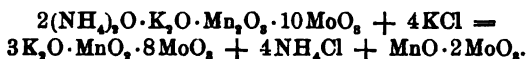
HEFELMANN.

Julius Ohly, Über die Darstellung molybdänsaurer Salze. Das Ammoniaksalz der Molybdäns. ist leicht rein zu erhalten und bietet ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Bereitung anderer Salze. Man löst z. B. dies Salz in destilliertem W. u. trägt die Lsg. in die berechnete Menge Kalihydrat ein. Dann verdampft man zur Trockne, löst in destilliertem W. und filtriert. Das molybdäns. Kali scheidet sich in körnigen Krystallen ab und kann noch aus W. umkrystallisiert werden. (Chem.-Ztg. 22. 40. 19/1. Denver, Colorado.)

POSNER.

Arthur Rosenheim und Herrmann Itzig, Über Manganmolybdate. Nach STRUVE kommt den von ihm entdeckten Alkalimanganmolybdaten die Formel $5R_2O \cdot Mn_2O_3 \cdot 16MoO_3 + 16H_2O$ zu, während PÉCHARD dieselben nach seinen Unters. nicht als Verbb. des Manganoxys, sondern als solche des Mangandioxyds vom Typus $3R_2O \cdot MnO_2 \cdot 12MoO_3$ auffassen zu müssen glaubt (C. r. d. l'Acad. des

sciences 125. 29; C. 97. II. 408). Vff. haben die von PÉCHARD erhaltenen Salze nach dessen Vorschriften dargestellt, sind aber bezüglich ihrer Zus. zu anderen Resultaten gekommen. Das durch Einw. von Kaliumpermanganat auf Ammoniummanganomolybdat gewonnene Salz enthält außer Ammonium auch Kalium und ist nicht eine Verb. des Mangandioxyds, sondern des Sesquioxyds, wie die jodometrischen Bestimmungen des disponiblen Sauerstoffes direkt beweisen. Die Zus. ist $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. — Das Kaliummanganomolybdat dagegen ist thatsächlich ein Salz des Mangandioxyds, hat aber, abweichend von PÉCHARD's Angaben, die Zus. $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MnO} \cdot 8\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. Das Natriumsalz konnte nicht in analysenreiner Form gewonnen werden. Dieser Wechsel in der Oxydationsstufe des Mangans vom Ammonium- zum Kaliumsalz ist besonders merkwürdig, weil er nicht nur bei voneinander unabhängigen Darst. der beiden Salze auftritt, sondern weil er sich auch bei der einfachen Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Kaliumchlorid vollzieht. Bei dieser Umsetzung scheidet sich das Kaliumsalz quantitativ ab, während die Leg. auf 1 Mol. Manganoxydul 2 Mol. Molybdäns. enthält. Der Vorgang scheint danach folgendermaßen zu verlaufen:



Im Zusammenhang mit ähnlichen bei Salzen schwacher komplexer SS. beobachteten Fällen, bei denen ein Ersatz des Kations durch ein anderes (z. B. K durch NH_4) auch eine Veränderung in der Zus. des Anions bedingt, gewinnt es den Anschein, als ob letzteres sich gewissermaßen der durch den Wechsel des Kations veränderten Affinität anpasse. (Z. anorg. Ch. 16. 76—82. 18/1. [17/11. 1897.] Berlin N. Wissenschaftl. Chem. Lab.) MEYER.

E. Harbeck und G. Lunge, *Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Platin und Palladium*. Die in der (auf S. 479) referierten Abhandlung derselben Autoren ausgeführten Verss., Benzol und Äthylen nebeneinander zu bestimmen, durch Überführung des Äthylens in Äthan, waren mit künstlichen Gasgemischen vorgenommen worden. Es sollte nunmehr die Übertragung der Methode auf die Analyse des Leuchtgases versucht werden. Hierbei zeigte sich jedoch, daß in diesem Falle der Platinmohr fast vollkommen unwirksam blieb, d. h. daß keine Rk. zwischen Äthylen und Wasserstoff eintrat. Wie sehr eingehende Verss., deren Anordnung und Details hier nicht wiedergegeben werden können, erwiesen, ist das im Leuchtgase vorhandene Kohlenoxyd die Ursache dieser Reaktionsbehinderung. Aus diesem Grunde wurde die Einw. von Kohlenoxyd auf Platin und auch auf Palladium — weil dieses event. wirkungslos auf CO sein konnte u. sich dann als Kontaksubstanz geeignet hätte — einem genauen quantitativen Studium unterworfen. Es ergab sich dabei, „daß beide Metalle mit Kohlenoxyd Verbb. bilden, welche solche Stabilität besitzen, daß man sie als wirkliche chemische Verbb. ansprechen kann, obwohl es nicht gelingt, das ganze Platin oder Palladium in dieselben überzuführen und sie in analysenreinem Zustande zu gewinnen“. Das aufgenommene CO kann durch andere Gase nicht wieder ausgetrieben werden, auch verhindert oder beschränkt die vorherige Behandlung mit Wasserstoff nicht die Aufnahme von Kohlenoxyd. Erst bei 250° wird das Gas — und zwar plötzlich — freigemacht. Alle diese Umstände sprechen für die Existenz wirklicher chemischer Verbb., die wohl analog denen des Nickels u. Eisens mit CO sind. Jedoch lassen sie sich weder, wie diese, verflüchtigen, noch sind sie in einem der gewöhnlichen Lösungsmittel löslich.

Es ergibt sich also aus der vorliegenden Untera., daß nur bei Abwesenheit von Kohlenoxyd eine Trennung des Äthylens vom Benzoldampf nach der Wasserstoffadditionsmethode möglich ist. Im Leuchtgas sowohl wie in Koksofengasen ist dies

demnach nicht der Fall. Der Gedanke, das Kohlenoxyd erst in ammoniakalischer Kupferchlorlrlsg. zu absorbieren und danach die Behandlung mit Platinmohr vorzunehmen, ist nicht ausführbar, da nach HEMPEL das Äthylen von diesem Lösungsmittel ebenfalls aufgenommen wird. (Z. anorg. Ch. 16. 50—66. 18/1. [5/11. 1897.] Zürich. Polytechnikum.) MEYER.

Georges Méker, Neues Verfahren, Platin anzugreifen, Darstellung von Ammonium- und Kaliumbromoplatinat. Salzgemische, von denen man annehmen sollte, daß sie gegen Platin unwirksam wären, greifen dasselbe stark an. Während fein verteiltes Pt der Einw. von geschmolzenem Ammoniumsulfat widersteht u. von Alkalibromiden und -chloriden zwischen 250 und 350° nur sehr wenig angegriffen wird, korrodieren Gemische dieser Salze, insbesondere ein Gemisch von Ammoniumsulfat u. -bromid oder von Ammoniumsulfat und Bromkalium das Metall sehr schnell. Beim Erhitzen dieser Gemische in einer Platinschale wird die Oberfläche, rot und es entsteht *Ammoniumbromoplatinat*. Zur Darst. desselben wendet Vf. folgende Methode an: In einer Porzellanschale werden 6 Tle. Ammoniumsulfat geschmolzen, bei 350° mit 1 Tl. NH_4Br oder KBr versetzt, welches mit Platinschwarz oder Streifen von Platin vermischt worden ist. Man erhitzt 10—15 Min. auf 350°, wobei die M. rot wird, nimmt mit möglichst wenig W. auf, filtriert den roten Nd. ab u. wäscht ihn mit k. W. nach. Dann wird der rote Nd. in sd. W. gel., geringe Mengen ungel. Pt abfiltriert, wss. Lsg. konz. und abgekühlt, wobei glänzende, karmoisinrote Krystalle, l. in 200 Gewichtsteilen W., erhalten werden. Bei dieser Methode werden bei Anwendung von Platinmohr ca. $\frac{2}{3}$ des Metalles in das Salz verwandelt. Ersetzt man das Ammonium- oder Kaliumbromid durch das Chlorid, so bildet sich nur wenig Ammoniumchloroplatinat; das Jodid liefert kein Platinat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1029—32. [13/12. 1897.*]) HESSE.

Organische Chemie.

A. J. J. Vandevelde, Untersuchungen über die Zersetzung halogenisierter Verbindungen unter dem Einfluß verlängerten Kochens. Vf. fängt mittels eigens dazu konstruierter Apparate die Halogenwasserstoffs. in titrierter Kalilauge auf, welche durch langes Kochen gewisser organischer Halogenverb. entwickelt werden, und ermittelt so die Menge des abgespaltenen Halogens. Untersucht werden nur absolut reine Präparate von *Monochlorbenzol*, *Monobrombenzol*, *Benzylchlorid*, von den *Chloracetaten* des *Methyls*, *Äthyls*, *normalen Propyls*, *Isopropyls* und *Isobutyls*, endlich von den *Bromacetaten* des *Methyls*, *Äthyls*, *normalen Propyls*, *Isopropyls* und *Isobutyls*. Hierbei ergibt sich, daß die Halogenbenzole nicht, das Benzylchlorid stark, die Chloracetate langsam und die Bromacetate rascher zers. werden. Quecksilber wirkt auf Chloressigsäureester auch langsamer, als auf die Bromessigsäureester; in beiden Fällen entstehen Bernsteinsäureester. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 34. 894—920. [Sept. 1897.] Gent. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.

A. Gardeur, Neue Thatsachen zur Geschichte der Friedel-Crafts'schen Reaktion. Im Gegensatz zu den Angaben anderer Autoren erhält Vf. bei der Einw. von Bzl. und Aluminiumchlorid auf *Dichloräther*, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, oder *Trichloräthan*, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CHCl}_2$, *Triphenyläthan* nicht oder doch nur in Spuren. Dagegen werden isoliert bei der Einw. von Dichloräther auf Bzl. in Gegenwart von Aluminiumchlorid *Toluol*, *Äthylbenzol*, *Diphenylmethan*, *Dibenzyl* und *Anthracen*. Bei der Einw. von Bzl. auf Trichloräthan in Ggw. von Aluminiumchlorid erhält Vf. *Diphenylmethan*, *Dibenzyl* und *Anthracen*. Das Hauptprod. in beiden Fällen ist das Dibenzyl, dessen F. dem des Triphenyläthans sehr nahe liegt, so daß eine Verwechselung des Di-

benzyls mit dem Triphenyläthan von Seiten früherer Autoren nicht ganz ausgeschlossen erscheint. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **34**. 920—33. Gent. Univ. Unters.-Lab. d. Prof. M. DELACRE.)

FROMM.

Antoine Shaw, *Untersuchungen über die nitrierten Alkohole. Über die Derivate des primären Nitroisobutans*, $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Nach den Angaben von LOUIS HENRY kann man nitrierte Alkohole durch Einw. von Aldehyden auf gewisse Nitroparaffine darstellen. Durch Einw. von Silbernitrit auf Isobutyljodid bei Zimmertemperatur oder auf Isobutylbromid bei dessen Kp. erhält man *primäres Nitroisobutan* (*Methyl-2-nitro-3-propan*), $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $K_{\text{P}_{155}}$. 158—159°, D^{15} . 0,987, dessen DD. bestimmt wurde. Wird in die alkal. Lsg. des Nitroisobutans Chlor geleitet, so entsteht *Isobutylidennitrochlorid* (*Methyl-2-nitro-3-chlor-3-propan*), $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, Fl., $K_{\text{P}_{155}}$. 151—152°, D^{15} . 1,147, dessen DD. bestimmt wird. Da

das Nitroisobutan zwei der Nitrogruppe benachbarte Wasserstoffatome besitzt, so kann es sich, je nach den angewendeten Mengen, mit 1 oder 2 Mol. eines Aldehyds vereinigen. Als Kondensationsmittel wird in allen Fällen trockenes Kaliumcarbonat angewendet. So erhält man aus Formaldehyd zunächst β -Nitroisobutylcarbinol (*Methyl-2-nitro-3-butanol-4*), $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $K_{\text{P}_{155}}$. 138—139°, D^{15} . 1,0966, dessen DD. bestimmt wird. Dieser Alkohol zeigt sowohl die Eigenschaften der Gruppe $\text{—CH} \cdot \text{NO}_2$, indem er eine Natriumverb. liefert, welche mit CuSO_4 , $\text{Hg}_2(\text{N}_2\text{O}_5)_2$, AgNO_3 , SnCl_4 , BaCl_2 , Ndd. giebt, er zeigt aber auch die Eigenschaften der $\text{—CH}_2\text{OH}$ -Gruppe, wie aus den folgenden Rkk. hervorgeht. Mit PCl_5 reagiert der Nitroisopentanol unter B. von *Chlornitroisopentan*, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, $K_{\text{P}_{155}}$. 168 bis 170°, D^{15} . 1,0416 (DD.-Best.); mit Essigsäureanhydrid bildet der Nitroisopentanol β -Nitroisoamylacetat (*Methyl-2-nitro-3-butylacetat*), $K_{\text{P}_{155}}$. 159—168°, D^{15} . 1,6896 (DD.-Best.); mit Salpeterschwefels. entsteht endlich aus dem Nitroisobutylcarbinol das *Nitroisoamylnitrat* (*Methyl-2-nitro-3-butylnitrat-4*), $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, D^{15} . 1,2373, welches wegen der Explosionsgefahr nicht destilliert wird. — Sowohl aus Nitroisobutan und 2 Mol. Formaldehyd, als auch aus β -Nitroisobutylcarbinol u. 1 Mol. Formaldehyd erhält man (*tertiären*) *Mononitrohexylenglykol* (*Methyl-2-nitro-3-methylolbutanol-4*), $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NO}_2) \cdot (\text{CH}_2\text{OH})_2$, weisse, in W. l. Krystalle, deren Molekulargewicht auf kryoskopischem Wege bestimmt wird. — Versetzt man Nitroisobutan erst mit K_2CO_3 und dann mit einer wss. Lsg. von Acetaldehyd, so entsteht *Mononitroisohexanol* (*Methyl-2-nitro-3-pentanol-4*), $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$, farblose Fl., $K_{\text{P}_{155}}$. 119—122°, D^{15} . 1,0555, dessen DD. bestimmt wird. Auch das oben erwähnte Chlornitroisobutan hat noch ein bewegliches Wasserstoffatom, und kann daher mit Formaldehyd kondensiert werden; hierbei entsteht *Chlornitroisopentanol* (*Methyl-2-chlor-3-nitro-3-butanol*), $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, $\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, $K_{\text{P}_{155}}$. 153°,

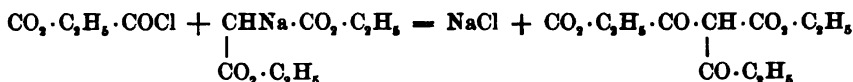
D^{15} . 1,2587 (DD.-Best.). Verss., Akrolein mit Nitromethan zu kondensieren, hatten bisher negativen Erfolg. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **34**. 1019—37. [Dez. 1897*]; Sep. v. Vf. Löwen. Univ.-Lab.)

FROMM.

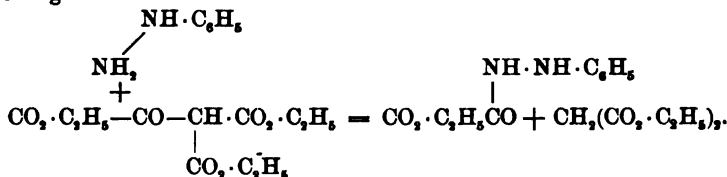
Alberto Scala, *Ranzigwerden und Ranzidität der Fette*. Von drei Fetten, welche Vf. der Einw. von Licht und Luft aussetzt, nimmt dasjenige am meisten an Gewicht zu, welches die größte Menge Ölsäureglyceride enthält, und dasjenige am wenigsten, welches die geringste Menge dieser Verb. enthält. Während Stearins u. Palmitins. in reinen Präparaten nach 4—6 Monate langer Einw. von Licht u. Luft ihr Gewicht nicht verändern, nimmt Öls. unter diesen Bedingungen beträchtlich an Gewicht zu. Vf. schließt daraus, daß das Ranzigwerden der Fette von der Oxydation der Öls. herrühre. Um die Stoffe, welche dabei entstehen, kennen zu lernen,

verarbeitet Vf. eine größere Menge sehr ranzigen Olivenöles und isoliert *Önanthalddehyd*, welcher den ranzigen Fetten den Geruch und Geschmack verleiht, *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Buttersäure* und *Önanthsäure*, ferner *Azelainsäure* und *Sebacinsäure*. Dieselben Prodd. kann Vf. aus einem ranzigen Präparat von Öls. isolieren neben einer Verb., welche als *Dioxyseurinsäure* angesprochen wird. (Staz. sperim. agric. ital. 30. 613—30. Rom. Hygien. Univ.-Inst.) FROMM.

L. Bouveault, *Einwirkung von Äthylazalylchlorid auf Natriummalonsäureäthylester*. Bei dieser Rk. entsteht nach der Gleichung:

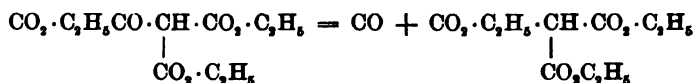


der *Carboxäthylxolessigsäureäthylester*, Kp₁₀. 220°. Durch Behandeln mit Phenylhydrazin könnte aus dieser Verb. ein Pyrazolderivat entstehen. Phenylhydrazin wirkt nun zwar auf den Ester unter starker Erwärmung ein, es entsteht aber keine Pyrazolverb., sondern das Phenylhydrazin wirkt verseifend, und es bildet sich nach der Gleichung:



das *Äthylxolessigsäurephenylhydrazid*, weiße Blättchen (aus Methylalkohol), F. 113°, unl. in Ä.

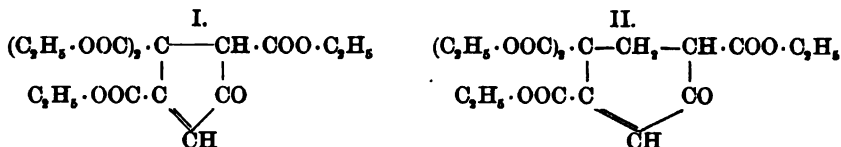
Außer dem Carboxäthylxolessigsäureäthylester wird bei obiger Rk. noch eine Fl., Kp₁₀. 140°, erhalten. Dieselbe erwies sich als aus *Methantricarbonsäureäthylester* bestehend, welcher nach der Gleichung:



entstanden ist. Der Ester hat Kp. 253°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 78—80. 20/1.) HESSE.

Walter Beck, *Über einige Synthesen mit Chlorfumarsäureester*. Gesättigte Polycarbonss. sind von MICHAEL (J. pr. Chem. [2] 35. 349; C. 87. 714) und von AUWERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 307. 2887; 26. 365; C. 91. I. 496; 92. I. 12; 93. I. 601) aus ungesättigten Säureestern u. Natriummalonestern, von EMEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 3761; C. 91. I. 311) aus Chlorbernsteinsäureestern u. Natriummalonestern synthetisiert worden. Vf. hat in letzterer Rk. den Chlorbernsteinsäureester, R·COO·CHCl·CH₂·COO·R, durch Chlorfumarsäureester, R·COO·CCl:CH·COO·R, ersetzt, und ist so zu ungesättigten Polycarbonssäureestern gekommen, von welchen sich einige durch Na·Äthylat in cyclische, partiell hydrierte Verb. umwandeln ließen. — Löst man *Äthenyltricarbonsäureester*, (R·COO)₃CH·CH₂·COOR, in der zehnfachen Menge absol. Ä., fügt unter Kühlung 1 Mol. C₂H₅·ONa u. dann Chlorfumarsäureester hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, so erhält man ein Gemisch von dem *Butylenpentacarbonsäureester*, C₄H₈·CO₂·CH:C(CO₂·C₂H₅)·C(CO₂·C₂H₅)·CH₂·CO₂·C₂H₅ (stark lichtbrechendes, zähfl. Öl; Kp. im Vakuum 229—231°; unl. in W., verdd. Alkalien und SS.; mischbar mit Ä., OHCl₃; giebt mit FeCl₃ keine Färbung), und dem durch weitere Einw. des Na·Äthylats entstehendem *Ketocyklopentenetracarbonsäureester* (I.), einem dickfl., dunkelgelben, auch im Vakuum

nicht unzers. destillierbaren Sirup, der in alkoh. Lag. von FeCl_3 intensiv bordeauxrot gefärbt wird. — Verseift man den erstgenannten Ester mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, so gewinnt man die zugehörige *Butylentetracarbonsäure* als krystallinische, in W. äußerst ll. M. vom F. 173—176°. — Den homologen *Amylenpentacarbonsäureester*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{CO}_2\text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_9) \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_9) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_9$, ein schweres, schwach gelbliches Öl vom Kp., 240—250°, erhält man wie oben aus Chlorfumarsäureester und *Carboxylglutar-*



säureester, $\text{C}_5\text{H}_9\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_9)$. [Anm. Bei der Bereitung des letztgenannten Esters ersetzt man mit Vorteil in der EMERY'schen Vorschrift (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 283; C. 91. I. 443) den β -Brompropionsäureester durch den weit leichter zugänglichen β -Jodpropionsäureester.] — Von trockenem $\text{Na} \cdot \text{OC}_5\text{H}_9$ wird bei 120° der Amylenpentacarbonsäureester in einen dickfl., gelben Sirup von sauren Eigenschaften umgewandelt, der in verd. alkoh. Lag. von FeCl_3 tief indigblau gefärbt wird und vermutlich *Ketocyklohexylentetracarbonsäureester* (II.) ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 47—51. 24/1. [31/12. 1897.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.)

STELZNER.

Marcel Delépine, *Über Aldehydammoniak*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 15 bis 21. 5/1. — C. 98. I. 200.)

HESSE.

A. Béhal, *Über ein neues cyclisches Keton, das Methylcyklohexanon*. Das eine der früher (S. 209) aus Holzteer isolierten Ketone, F. 12°, Kp. 192°, hat die Formel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$; verbindet sich nicht mit Disulfit und giebt mit Jod und Alkali kein Jodoform. In CS_2 -Lsg. bromiert, entsteht ein farbloses, kryst. Dibromid, ll. in w. A. u. PAe., angenehmer Camphergeruch. PCl_5 wirkt auf das Keton heftig ein, mit KMnO_4 oxydiert, liefert das Keton Essigs. u. Lävulins. Aus den Oxydationsresultaten entwickelt Vf. unter Ausschließung anderer in Betracht kommender Formeln für das



Keton die Formel I. eines *Methylcyklohexenons*, welches dem Heptin des Perséits (II.) entspricht. Zwischen diesen beiden Verbb. besteht ein Unterschied. Während das Methylcyklohexen bei Einw. von k. H_2SO_4 unter Entw. von SO_2 Methylcyklohexan giebt, wird das Keton beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 150° nicht angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 46—49. [3/1.*].)

HESSE.

W. Will u. F. Lenze, *Nitrierung von Kohlehydraten*. Um einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Frage zu gewinnen, welche Stoffe es sind, die bei der technischen Nitrierung der Baumwolle sich gelegentlich der Nitrocellulose beimischen u. deren Qualität höchst nachteilig beeinflussen, haben Vf. eine große Reihe von Zuckern nitriert, da sie die durch nachstehend beschriebene Verss. durchaus bestätigte Ver-

mutung hegten, daß Nitrierungsprodd. von durch partielle Aufspaltung der Cellulose gebildeten Zuckern die Träger jener der Schießbaumwolle in einigen Fällen anhaften- den, unangenehmen Eigenschaften sein dürften. — Im allgemeinen verfahren Vff. wie folgt: Die fein gepulverte, trockene Substanz wurde in auf 0° abgekühlter Salpeters. der D. 1,52 gel. und hierauf tropfenweise k. konz. Schwefels. der D. 1,84 unter Kühlung durch Eiswasser hinzugegeben (pro 1 g Zucker 10 ccm HNO₃, 20 ccm H₂SO₄). Das meist ölig ausfallende Reaktionsprod. wurde, wenn möglich, im Scheidetrichter von der Nitriers. geschieden, mit Eiswasser gewaschen und dann im Mörser weiter mit Eiswasser durchgearbeitet. Die meisten Nitrokörper erstarrten hierbei u. ließen sich dann aus A. umkrystallisieren; sie waren in der Siedehitze der Aceton, Eg., A. l., dagegen in W., Lg. unl.; konz. Salzs. löste sie in der Kälte nicht, zers. sie jedoch beim Erwärmen unter Entw. von Cl; Kochen mit W. bewirkte, unter Abspaltung von Stickstoffoxyden, allmähliche Lsg. Die Salpetersäureester in Zucker sind optisch aktiv; sie werden durch Alkalien leicht zers. und reduzieren FEHLING'sche Lsg. in der Wärme; beim langsamen Erhitzen schm. sie unter Aufschäumen u. Entw. gelber Dämpfe in der Regel zwischen 120° und 140°, beim raschen Erhitzen verpuffen sie; bei andauerndem Erwärmen auf 50°, der „Lagerprobe“, sowie auch bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlicht zers. sie sich gleichfalls, wenn auch verschieden rasch. — Die meisten der Präparate wurden von TENNE krystallographisch untersucht.

I. Monosaccharide. a) Pentosen. Beim Eintragen der Methylpentose *Rhamnose* in Salpeterschwefels. wollen HLASIWETZ und PFAUNDLER (LIEBIG's Ann. 137. 364; C. 63. 1073) ein als Nitroisodulcitan bezeichnetes Trinitrat, C₅H₈(O·NO₂)₃O, erhalten haben; Vff. gewannen nach ihrem Verf. ein *Rhamnosetetranitrat*, C₅H₈(O·NO₂)₄O. Derbe, wasserklare, rhombische, spieförmige oder stabförmige Krystalle aus A.; F. 135°; zl. in Aceton, Eg., Methylalkohol; beim langsamen Eindunstenlassen dieser Solvenzien kann die Verb. auch in Form dicker, farbloser Prismen erhalten werden; [α]_D²⁰ —68,4° in 2,3%ig. methylalkohol. Lsg.; oberhalb des F. zers. sich das Tetranitrat lebhaft, bei 50° ist es ziemlich beständig. — *Arabinosetetranitrat*, C₅H₈(O·NO₂)₄O. Monokline Krystalle aus A.; F. 120° unter Zers.; bei 50° wenig beständig; viel leichter l., als das Prod. aus Rhamnose; [α]_D²⁰ in frisch bereiteter, 4,4%ig. alkoh. Lsg. —101,3°, nach 20 Stdn. —90°. — *Xylose* lieferte nach dem gewöhnlichen Verf. der Vff. ein in W. unl., dünnflüssiges Öl, aus welchem sich allmählich Nadeln abgeschieden, und das im wesentlichen ein Tetranitrat war; trägt man den Zucker jedoch in ein fertiges Gemisch von Salpeters. und Schwefels. ein, so bildet sich ein *Xyloseanhydridnitrat*, C₅H₆O₂(O·NO₂)₂. Aneinander gereihte Kügelchen aus A., die zwischen 75—80° schm. — b) Hexosen. 1. *Aldosen*. Die von CAREY LEA (Ztschr. f. Chem. 1868. 532; Bull. Soc. Chim. Paris [2] 10. 415) beschriebene, krystallisierte Nitroglucose konnten Vff. nicht erhalten; die Nitrierung auch von völlig reinem Traubenzucker ergab ihnen stets ein *Glucosepentanitrat*, C₆H₇(O·NO₂)₅O, als wasserklare, zähflüssige M., die in Eiswasser wohl langsam erhärtete, jedoch schon dicht über 0° wieder schmolz; ll. in A.; unl. in W.; [α]_D²⁰ 98,7° in 6%ig. alkoh. Lsg.; zers. bei 135°; auch bei 50° sehr wenig beständig. — Bei der Nitrierung der *Galaktose* entstanden zwei Pentanitrats, ähnlich wie die Acetylierung dieses Zuckers zwei Pentaacetylderivate geliefert hat (FUDAKOWSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 1071; C. 78. 546, ERWIG, KÖNIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 2207; C. 89. II. 748). *Galaktose-α-pentanitrats*, C₆H₇(O·NO₂)₅O. Büschelförmig gruppierte, wasserhelle Nadeln; F. 115—116°; in A. schwerer l.; [α]_D²⁰ 124,7° in 4%ig. alkoh. Lsg.; zers. bei 126°; bei 50° ziemlich beständig. — *Galaktose-β-pentanitrats*, C₆H₇(O·NO₂)₅O. Durchsichtige, monokline Nadeln; zers. bei 125°; bei 50° sehr wenig beständig; in A. leichter l.; [α]_D²⁰ —57° in 6,7%ig. alkoh. Lsg. — Aus der *Mannose* wurde nur ein Pentanitrat erzielt; durchsichtige, rhombische Nadeln aus A.; F. 81—82°; zers. bei 124°; bei 50° sehr wenig haltbar; [α]_D²⁰ 93,3° in 5%ig. alkoh. Lsg. — 2. *Ketosen*. Wurde *Lävulose* in der üblichen Weise bei 0° nitriert, so ergab

sich ein öliges, gelbliches Produkt, das in Eiswasser erstarrte, aber bei gewöhnlicher Temp. wieder weich wurde; bei 15° erhielten die Vff. ein Gemisch von 2 *Lävulosantrinitraten*, $C_6H_7(O \cdot NO_2)_2O_8$, das sich durch fraktionierte Krystallisation aus A. trennen liefs. *α-Verbindung*. Glänzende, farblose, schnell verwitternde Nadeln, F. 137—139°; zers. bei 145°; bei 50° bemerkenswert beständig; wl. in k. A., leichter in Methylalkohol, Aceton, Eg.; $[\alpha]_D^{20}$ 62° in 1%ig. methylalkoh. Leg. — *β-Verbindung*. Weisse, kugelige Aggregate; F. 48—52°; zers. bei 135°; bei 50° ziemlich haltbar; ll.; $[\alpha]_D^{20}$ 20° in 5%ig. alkoh. Leg. — Die beiden Trinitrate können auch aus dem *Lävulosan* von GÉLIS (DINGL. Pol. J. 1859. 438; C. r. d. l'Acad. des sciences 48. 1062) dargestellt werden. — Aus Sorbinose wurde, ebenfalls bei 15°, ein *Sorbinoseanhydridtrinitrat*, $C_6H_7(O \cdot NO_2)_2O_8$, erhalten, das zwischen 40—45° unscharf schmolz. — Heptosen. Aus *α-Glucoheptose* ergab sich ein in schönen durchsichtigen Nadeln krystallisierendes *α-Glucoheptosehexanitrat*, $C_7H_8(O \cdot NO_2)_3O$, vom F. 100° und $[\alpha]_D^{20}$ 104,8° in 3,4%ig. alkoh. Leg.

Auch Glucoside lassen sich leicht in gut charakterisierte Salpetersäureester überführen; so lieferte das *α-Methylglucosid* von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2400; C. 93. II. 584) ein Tetranitrat, $C_7H_{10}(O \cdot NO_2)_4O_8$ (glänzende, quadratische Tafeln aus A.; F. 49—50°; zers. bei 135°; bei 50° viel beständiger, als die nitrierte Glucose; $[\alpha]_D^{20}$ 140° in 6,2%ig. alkoh. Leg.; regeneriert das Glucosid, wenn man es mit alkoh. $(NH_4)_2S$ 24 Stdn. stehen läfst) und das *α-Methyl-d-mannosid* ebenfalls ein Tetranitrat (asbestartige Nadeln aus A.; F. 36°; bei 50° leidlich beständig; $[\alpha]_D^{20}$ 77° in 2,5%ig. alkoh. Leg.).

II. Die Bisaccharide lassen sich, mit Ausnahme des Rohrzuckers, ebenfalls bequem in bei gewöhnlicher Temperatur feste Salpetersäureester umwandeln. — Über die Nitrierung des Rohrzuckers liegen verschiedene ältere Angaben vor; so gewann SCHÖNBEIN (Jahresber. d. Chemie 1847. 1146) ein unter dem Namen „*Knallzucker*“ bekanntes, amorphes Prod. vom F. 36°. Die Vers. der Vff. ergaben bei gut geleiteter Nitrierung ein *Oktonitrat*, $C_{12}H_{14}(O \cdot NO_2)_8O_8$, das beim Verdunsten seiner alkoh. Leg. bei 0° in Form baumartig aneinander gereihter Kügelchen auftritt, die ein krystallinisches Ansehen haben, in der That aber amorph sind; F. unscharf 28—29°; zers. bei 135°; bei 50° sehr wenig beständig; $[\alpha]_D^{20}$ 52,2° in 3,4%ig. alkoh. Leg. — Vom *Milchzucker* sind bereits krystallisierte Nitroprodd. erhalten worden, jedoch ist deren Zus. falsch angegeben; Vff. erhielten ein *Oktonitrat*, $C_{12}H_{14}(O \cdot NO_2)_8O_8$, das aus A. in monoklinen Blättchen vom F. 145—146° krystallisierte, wl. in k. A., ll. in Methylalkohol, Aceton, Eg. war, $[\alpha]_D^{20}$ 74,2° in 2,8%ig. methylalkoh. Leg. besafs u. mithin die wesentlichen Eigenschaften des von GÉ (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 14. I. 253; Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 2238) für ein Pentanitrat angesehenen Körpers besafs. Das von GÉ erwähnte Trinitrat vom F. 36° erhielten die Vff. niemals, dagegen lieferte ihnen die Anwendung schwächerer Salpeters. (D. 1,4) ein *Laktosehexanitrat*, $C_{12}H_{18}(O \cdot NO_2)_6O_8$, das bei 70° allmählich schm. und sich bei etwa 81° zers. — *Maltoseoktonitrat*, $C_{12}H_{14}(O \cdot NO_2)_8O_8$. Glänzende Nadeln aus Methylalkohol, bezw. beim langsamen Verdunsten der mit etwas Aceton versetzten Leg., derbe, gut ausgebildete Krystalle, die bei 163—164° unter Zers. schm.; bei 50° ziemlich haltbar; $[\alpha]_D^{20}$ 128,6° in 3,5%ig. Eg.-Leg. — *Trehaloseoktonitrat*, $C_{12}H_{14}(O \cdot NO_2)_8O_8$. Perlmutterglänzende, durchsichtige Blättchen aus A.; F. 124°; zers. bei 136°; $[\alpha]_D^{20}$ 173,8° in 4%ig. Eg.-Leg.

III. Von den Trisacchariden wurde die *Raffinose* (*Melitriose*) untersucht; es ergab sich, dafs, gleichgiltig ob man den wasserfreien oder krystallwasserhaltigen Zucker in Anwendung bringt, 11 NO_2 -Reste unter Bildung des Salpetersäureesters, $C_{18}H_{21}(O \cdot NO_2)_{11}O_8$, in das Molekül eintreten. Kleine, kugelige, fadenförmig aneinandergereihte Aggregate, die zwischen 55—65° zu Tropfen zusammenfliessen; Zersetzungspunkt 136°; bei 50° nicht sehr beständig; $[\alpha]_D^{20}$ 94,9° in 3,6%ig. alkoh. Leg.

Läßt man die Nitriers. mehrere Tage auf die Zucker einwirken, so sinkt allmählich der N-Gehalt der Prodd., oder es werden Nitroderivate von Anhydriden der Zucker erhalten. So wurde z. B., als die Pentanitroglucose (s. o) 5 Tage mit Salpeterschwefels. stehen blieb, eine leicht erstarrende Substanz erhalten, die aus k. A. in durchsichtigen, perlenartig aneinandergereihten Kügelchen herauskam, von nur noch ca. 15 $\frac{1}{4}$ %, N-Gehalt. — Ein Prod. der gleichen Zus. und von ähnlichem Aussehen (F. unscharf ca. 60°) wurde aus Traubenzucker gewonnen, als dieser nach GÉLIS (Jahrb. 1860. 510) in Glucosan verwandelt und dann nitriert wurde. — Galaktose lieferte unter gleichen Bedingungen ein *Galaktosantrinitrat*, das sich aus A. in trau-
bigen Aggregaten abschied. — Aus dem β -Glucosan (*Lävoglucosan*) von TANRET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 11. 949; C. r. d. l'Acad. des sciences 119. 158; C. 94. II. 360) entstand ein *Trinitrat*, $C_6H_7(O\cdot NO_2)_3O_8$, in geringer Ausbeute. Glasglänzende Nadeln aus A.; F. 101°; $[\alpha]_D^{20} -61,4^\circ$ in 2,4%ig. alkoh. Leg. — Bei der Nitrierung der Stärke ist von MÜHLHAUSER (DINGL. Pol. J. 284. 137; C. 92. II. 982) ein Gemisch von Hexa- und Pentanitraten erhalten worden; Vff. haben unter verschiedenen Versuchsbedingungen ein *Hexanitrat*, $[C_6H_4(O\cdot NO_2)_6O_8]_x$, bereitet, ein weißes, in Aceton u. Essigester ll. Pulver, das sich bei 194° unter heftiger Explosion zers., in völlig reinem Zustande bei 50° jedoch unverändert lange Zeit aufbewahrt werden kann. — Bei der Nitrierung von Holzgummi (aus Buchenholzspänen) gewann BADER (Chem.-Ztg. 1895. 56; C. 95. I. 373) ein Gemisch von Mono- und Dinitrat; Vff. isolierten nach ihrer Methode ein einheitliches *Dinitrat*, $C_6H_6O_2(O\cdot NO_2)_2$, eine fast farblose, swl., hornartige M.

Es hat sich also ergeben, daß, mit Ausnahme der Ketosen, sich die Kohlehydrate leicht nitrieren lassen, und zwar entstehen in den meisten Fällen Salpetersäureester, der Art, daß jede OH-Gruppe acyliert wird. Von diesen Estern sind die der Zucker zll. in A., die der Stärke und Cellulose in Aceton. Die Derivate der Hexosen sind allgemein weniger beständig, als die der Biosen, die Anhydride beständiger, als die normalen Nitrate. (Ber. Dtsch. chem. Ges 31. 68—90. 24/1. [13/1.*] Spandan.) STELZNER.

H. v. Feilitzen und B. Tollens, *Über den Gehalt des Torfes an Pentosan und anderen Kohlehydraten*. (J. Landw. 46. 17—22. — C. 98. I. 35.) HAEFCKE.

H. v. Feilitzen und B. Tollens, *Gärungsversuche mit Torf*. (J. Landw. 46. 23—29. — C. 98. I. 35.) HAEFCKE.

H. v. Feilitzen und B. Tollens, *Über angebliche Huminbildung aus Zucker durch Oxydation mit Kaliumpermanganat*. (J. Landw. 46. 30—33. — C. 98. I. 36.) HAEFCKE.

Charles W. Dirmitt, *Beitrag zur Kenntnis des Ölbaumgummis*. Das Gummi wird durch Anstechen des Stammes von *Prioria copaifera* erhalten und bildet eine dickliche, adhäsive, dem Copaivabalsam ähnliche Fl., die sich beim Stehen in zwei Schichten trennt. Beim Umschütteln wird die Fl. trübe durch einen grünlichen, suspendierten Körper, nach dessen Absetzen die obere, größere Fl.-Schicht eine braungelbe Farbe annimmt. Die M. zeigt keinen ausgesprochenen Geruch u. einen anfangs fettigen, später sauren Geschmack. In dünnen Lagen ist das Gummi durchscheinend fahl strohgelb; an der Luft trocknet es unter Abnahme der Klebrigkeit oberflächlich ein. Es liefert 0,075% Asche, die $CaCO_3$, $CaSO_4$ und Spuren von Mg- u. K-Salzen enthält. Das Originalgummi ist ll. in absol. A., Ä., Chlf., CS_2 , PAe., Amylacetat, Essigester, Methylacetat, Amylalkohol, Bzl., Toluol, Nitrobenzol, Anilin, Aceton, Phenol, Terpentinöl, Baumwollsamöl, Eg. und Campheröl. A. von D. 0,820 l. unvollständig; es bleibt der suspendierte Stoff zurück. Die Lag. zeigt braungüne Fluoreszenz. Das Gummi ist unl. in W., Glycerin, 36%ig. Essigs. u. 85%ig. H_2PO_4 . Ätzalkalien und NH_3 liefern weiße, unl. Mischungen, alkoh. KOH-Lag. l. bis auf wenige weiße Flocken. Vom Copaivabalsam unterscheidet sich das Gummi

vor allem durch das vollständige Fehlen eines flüchtigen Öles. Das Wasserdampfdestillat zeigte neutrale Rk. Bei 150° beginnt die Dest., und bis 360° gehen $\frac{3}{4}$ über; der Rückstand in dem Kolben zeigt rötliche Farbe, einen petroleumartigen Geruch u. Fluoreszenz. D. des Gummi ca. 1, D¹⁵. des filtrierten Gummi 1,008. Das Gummi ist nicht unzers. destillierbar; die Destillate sind flüssiger als das ursprüngl. Prod. Bei 110° getrocknet, entspricht das Gummi der Formel $C_{24}H_{40}O$, u. enthält 79,97% C, 11,14% H und 8,89% O. Unter den zers. Prodd. bei der Dest. fand sich Akrolein u. W. Es scheint hiernach eine gewisse Beziehung dieses sogen. Gummis mit den höheren Fettsä. oder Fetten zu bestehen, obgleich die Elementaranalyse der allgemeinen Formel der Paraffin-, Olefin- oder Acetylenreihe nicht entspricht, sondern vielmehr der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-6}O$. Entflammungspunkt 183°, Zündpunkt 190°, Jodzahl 46,39, Verseifungszahl 15,10. (Amer. J. Pharm. 70. 10—18. Jan. Philadelphia. Chem. Lab. of the College of Pharm.) HEFELMANN.

Paul Lemoult, *Über die Isocyan säure ester und die Bildungswärme der flüssigen Cyansäure*. Die Alkylisocyanate (Alkylcarbimide) wurden durch Einw. von Methyl- und Äthylschwefelsäureester auf Kaliumcyanat gewonnen. Zur Darstellung müssen frisch bereitetes Cyanat und vollkommen wasserfreie Reagenzien angewandt werden. Die Ausbeute ist stets gering. Aus 100 g CNOK und 200 g Natriumäthylsulfat wurden 21 g (Theorie 87 g) flüchtige Prodd. erhalten. Die Fl. giebt, nach einigen Stunden rektifiziert, nur 12 g reinen Isocyan säure ester. Der Rest ist polymerisiert. Der *Isocyan säure methylester*, $OCNCH_3$, ist eine farblose, sich leicht polymerisierende Fl., Kp. 40°, Verbrennungswärme für 1 g 4718,6 Cal., molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum 268,9 Cal., bei konstantem Druck 269,3 Cal., molekulare Bildungswärme +22,8 Cal. — *Isocyan säure äthylester*, $OCNC_2H_5$, ist eine farblose Fl., welche etwas beständiger als der Methylester ist, Kp. 60°, Verbrennungswärme für 1 g 5975,6 Cal., molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 424,4 Cal., bei konstantem Volum 424,2 Cal., molekulare Bildungswärme +31 Cal.

Aus den calorimetrischen Bestimmungen ergibt sich: 1. Die beiden Ester sind wirkliche, homologe Verbb., wie sich aus der Differenz von 155 Cal. ergibt. — 2. Die Differenz von 34,7 Cal. zwischen der Bildungswärme von 1 Mol. Isocyan säure methylester (22,8 Cal.) und der Bildungswärme von $\frac{1}{2}$ des Polymerisationsproduktes (57,5 Cal.) stellt die Wärmeentw. dar, welche bei der Polymerisation von 1 Mol. der Cyanverb. entwickelt wird. Bei den Äthylverb. ergibt sich die gleiche Zahl von 34,9 Cal., es findet also vollständiger Parallelismus in diesen Reihen statt. Aus diesen Zahlen kann man für die *Bildungswärme der flüssigen Cyansäure* die Zahl 20,65 Cal. berechnen. — 3. Wenn die Cyans. ein Carbimid ist, so mufs die Verbrennungswärme der Cyans. von der des Isocyan säure methylesters um 161,3 Cal. verschieden sein. Es würde sich also ergeben:

$$269,3 \text{ Cal.} - 161,3 \text{ Cal.} = 108 \text{ Cal.},$$

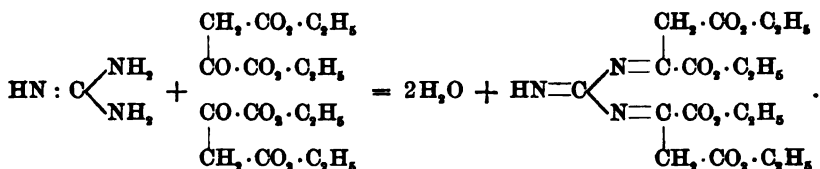
aus welcher Gleichung man für die Bildungswärme der fl. Cyans. den Wert 20,8 Cal. berechnen würde. Nimmt man die oben festgestellte Zahl 20,65 Cal. an, so kann man durch umgekehrte Berechnung die Konstitutionsformel der Cyans. ermitteln. Diese Betrachtungen ergeben also gleichzeitig die Konstitutionsformel und die wahrscheinliche Bildungswärme der fl. Cyansäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 43—45. [3/1.*])

HESSE.

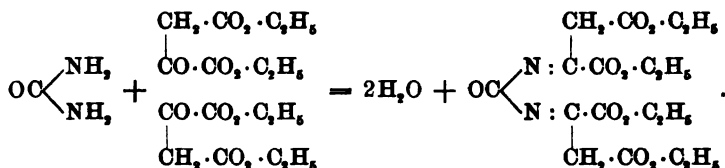
B. Müller, *Einwirkung von Oxalessigester auf Guanidin und Harnstoffabkömmlinge*. Zur Fortsetzung der Unters. von WARMINGTON (J. pr. Chem. [2] 47. 201; C. 93. I. 642) und JÄGER (LIEBIG's Ann. 262. 372; C. 91. I. 787) hat Vf. auf Veranlassung von v. MEYER die Einw. von Oxalessigester auf Guanidin und Harnstoffderivate studiert. Es ergeben sich dabei zwei Reihen von Verbb. Einerseits kon-

densiert sich 1 Mol. Harnstoff, bezw. Guanidin mit 2 Mol. Oxalessigester unter Abspaltung von 2 Mol. H₂O. Andererseits entstehen durch Kondensation von 1 Mol. Harnstoff, Phenylharnstoff, Methylharnstoff mit 1 Mol. Oxalessigester unter Abspaltung von 1 Mol. H₂O und 1 Mol. A. Uracilcarbonsäureäthylesterderivate.

Experimenteller Teil. *Dioxalessigesterguanidin*, durch Erhitzen eines Gemenges von 2 g Guanidincarbonat, 2 ccm Eg. und 8 g Oxalessigester bis zum Kp. u. Umkrystallisieren der beim Abkühlen erstarrenden Masse aus absol. A. dargestellt, rhombische, farblose Tafeln, F. 147° (unter Zers.), ll. in Eg., l. in A. und W., unl. in Bzl., Lg., Ä. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:



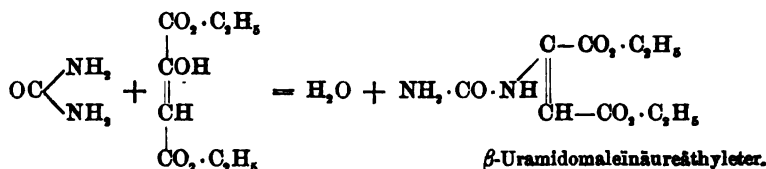
Dioxalessigestercarbamid, durch Kochen von 2 g Harnstoff mit 2 ccm Eg. und 12 g Oxalessigester und Umkrystallisieren der nach dreitägigem Stehen erhaltenen Krystallmasse dargestellt, farblose Prismen, F. 104°, ll. in Eg., l. in A., unl. in Bzl., Lg., Ä., l. in k. Alkalien. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:



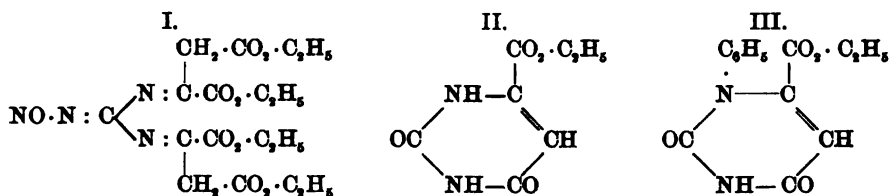
Bei Einw. von HCl wird das Dioxalessigesterguanidin in die Komponenten zerlegt, während das Dioxalessigestercarbamid gegen HCl viel beständiger ist. — Beim Einleiten von salpetriger S. in die absol. alkoh. Lsg. des Dioxalessigesterguanidins entsteht das *Dioxalessigesternitrosoguanidin* (I.), glänzende Tafeln, F. 127–128° (unter Zers.), giebt mit LIEBERMANN's Reagens eine intensiv blaugrüne Färbung. — Bei Einw. von salpetriger S. auf die alkoh. Lsg. des Dioxalessigestercarbamids entsteht Harnstoffnitrat.

Das Studium der Einw. von NH₃ und von Na-Äthylat auf Dioxalessigesterguanidin und Dioxalessigestercarbamid ergab keine klaren Resultate. — Bei Einw. von rauchender HNO₃ auf Dioxalessigestercarbamid u. Dioxalessigesterguanidin entstehen monokline Krystalle, F. 131°, bezw. Prismen, F. 98,5°, welche noch nicht näher untersucht worden sind.

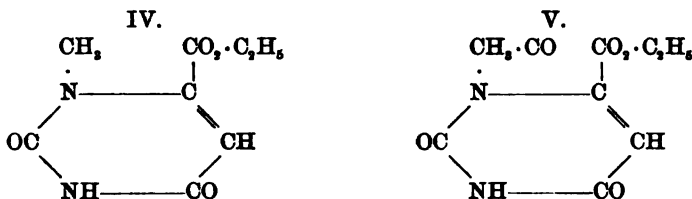
Uracilcarbonsäureäthylester (II.). 2 g Harnstoff, 6 g Oxalessigester und 2,5 ccm Eg. werden unter Einleiten von HCl $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf dem Wasserbade erhitzt und die nach längerer Zeit auskrystallisierende M. aus W. umkrystallisiert, seidenglänzende Nadeln, F. 189°, ll. in Eg., l. in A. und W., unl. in Lg., Bzl., Ä., l. in w. Alkalien. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:



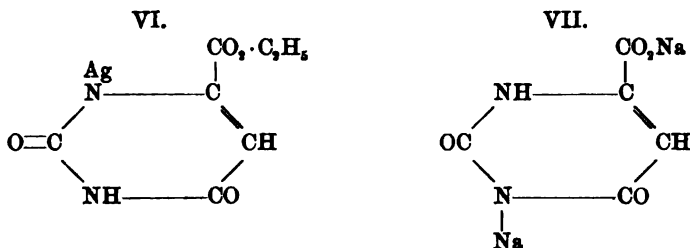
Dieser als Zwischenprod. wahrscheinlich entstehende, nicht isolierte β -Uramido-maleinsäureäthylester spaltet dann A. ab u. giebt den Uracilcarbonsäureäthylester (II.).



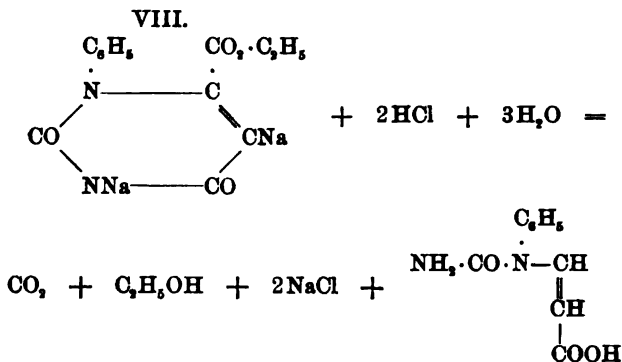
Phenyluracilcarbonsäureäthylester (III.), aus 3 g Phenylharnstoff, 4 g Oxallessigester und 12 ccm Eg. in gleicher Weise dargestellt, glänzende Nadeln (aus absol. A.), F. 185°, l. in Eg. und absol. A. — *Methyluracilcarbonsäureäthylester* (IV.), aus 2 g Methylharnstoff, 5 g Oxallessigester u. 4 ccm Eg. unter Einleiten von HCl gewonnen, seidenglänzende Prismen, F. 139,5°, ll. in Eg., l. in A. und W., wl. in Bzl., l. in w. NaOH. — Vf. teilt verschiedene erfolglose Verss. zur Darst. von Imidouracilcarbonsäureäthylester mit. — *Acetyluracilcarbonsäureäthylester* (V.), entsteht beim Kochen von Uracilcarbonsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid, Nadeln (aus absol. A. umkrystallisiert, mit W. tritt Verseifung ein), F. 139°, ll. in Eg., l. in absol. A.



Bei Zusatz von AgNO_3 zu einer absol. alkoh. Lsg. von Uracilcarbonsäureäthylester fällt ein Ag-Salz der Formel VI. aus. Der Methyl- und Phenyluracilcarbonsäureester geben ein solches Ag-Salz nicht. Beim Ersatz des Ag-Atoms durch CH_3 entsteht eine Methylverb. von niederem F. 112° und anderer Krystallform, als obige Methylverb. Die Konstitution dieser neuen Methylverb. soll noch näher ergründet werden. Bei Einw. von alkoh. Na-Äthylat auf die alkoh. Lsg. des Uracilcarbonsäureäthylesters fällt ein Na-Salz von der wahrscheinlichen Formel VII. aus.



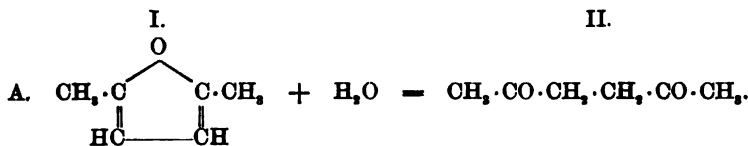
Mit Phenyluracilcarbonsäureäthylester giebt Na-Äthylat in der Kälte keine Fällung, dagegen scheidet sich beim Erhitzen ein Nd., der vielleicht die Formel VIII. hat, aus. — Kohlens. und Essigs. wirken auf das Dinatriumsalz des Phenyluracilcarbonsäureäthylesters nicht ein, bei Zusatz von HCl bildet sich aber ein Nd., welcher aus W. in verfilzten Nadeln, F. 272°, l. in W. und A., krystallisiert. Vf. nimmt an, daß nach der Gleichung:



sich *β-Phenyluramidoakrylsäure* bildet.

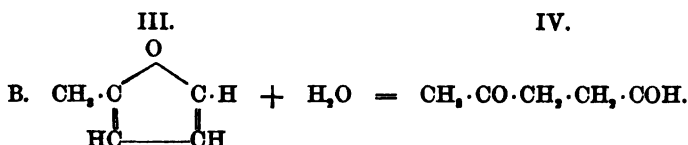
Eine analoge Rk. findet bei Einw. von HCl auf das Na-Salz des Methyluracilcarbonsäureäthylesters statt. Die hierbei erhaltene *β-Methylamidoakrylsäure* (soll wohl heißen *β-Methyluramidoakrylsäure*. D. Ref.) krystallisiert in Tafeln, F. >300°, l. in W. und A. — Beim Einleiten von salpetriger S. in die Lsg. des Uracilcarbonsäureäthylesters in Eg. entsteht eine in rhombischen Prismen, krystallisierende *Verbindung*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_8$, F. 240°, welche in wss. Lsg., mit AgNO_3 versetzt, ein gelbes Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8\text{Ag}_8\text{N}_8$, und in alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat einen weißen flockigen Nd. eines Natriumsalzes, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8\text{Na}_8\text{N}_8$, giebt. Dieselbe Verb., $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_8\text{O}_8$, entsteht auch bei Einw. von rauchender HNO_3 , D. 1,5, auf den Uracilcarbonsäureäthylester unter Kühlung. — Eine Kondensation des Uracilcarbonsäureesters mit Benzaldehyd konnte nicht erzielt werden. — In einem theoretischen Anhang bespricht Vf. die verschiedenen Möglichkeiten bei obigen Kondensationen, die Entstehung der intermediären Prodd. (vgl. obige Gleichungen), deren B. als sehr wahrscheinlich dargelegt wird, und die Konstitution der drei Uracilcarbonsäureäthylester. (J. pr. Chem. 56. 475—506. 14/1. [Juli 1897.] Dresden. Techn. Hochsch. Organ. Lab.) HESSE.

C. Harries, *Über die Aufspaltung des Sylvans zum Aldehyd der Lävulinensäure, Pentanonal*. Das von ATTERBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 879; C. 80. 393) aus den leichtflüchtigen Anteilen des Teeröles von Pinus sylvestris isolierte *α-Methylfurfurol* (III.) oder *Sylvan* hat Vf. nach genau beschriebener Methode auch aus den bei 60—70° sd. Bestandteilen des Buchenteerkreosots gewonnen. Leicht bewegliche, farblose Fl. von angenehm äther. Geruch; D_{18}^{20} 0,827; Kp_{760} 65° (F. i. D.); färbt sich nach 24-stünd. Stehen hellgelb, wird aber auf Zusatz ganz geringer Mengen alkoh. HCl wieder farblos; verharzt beim Zusammenbringen mit rauchender Salzs. oder konz. NaOH; färbt einen mit konz. HCl befeuchteten Fichtenspan smaragd-

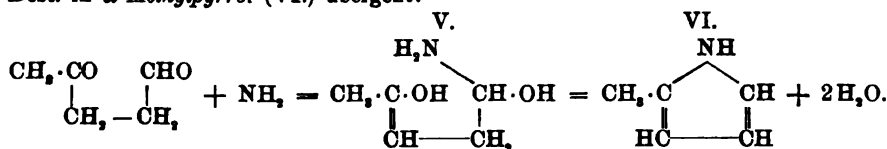


grün. — Nach DIETRICH und PAAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1085; C. 87. 713) liefert symm. Dimethylfurfuran (I.) beim Erhitzen mit ganz verd. wss. Salzs. auf 170° Acetonylaceton (II.), eine Methode, die von E. FISCHER und LAYCOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 101; C. 89. I. 251) zur Gewinnung des Acetonylacetons aus den um 94° sd. Anteilen des Zuckeröles, von LAYCOCK (LIEBIG's Ann. 258. 230; C. 90. II. 382) zur Isolierung des Methylacetonylacetons aus der Fraktion ca. 115° desselben

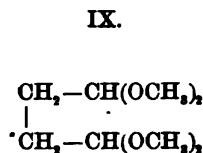
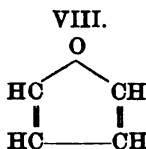
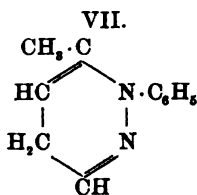
Materialien verwendet wurde. Die der vorigen (A.) analoge Rk. auf das α -Methylfurfural (III.) ausgedehnt, mußte nach B. zum *Lävulin*aldehyd (IV.) führen:



In der That liefs sie sich auch, als 10 g Sylvan mit 30 g durch HCl angesäuertem W. im E. FISCHER'schen Schüttelofen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1485; C. 97. II. 164) 12 Stunden auf 120° erhitzt wurden, in gewissem Umfange realisieren, bequemer führte jedoch folgender Weg zum Ziel: α -Methylfurfural geht beim 24-stündigen Kochen mit methylalkoh. Salzs. in *Lävulinmethylal*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, über, eine wasserklare, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Fl. von brenzlichem Geruch; D_{18}^{20} , 0,9684; $K_{p,10}$, 79—80°; $K_{p,17}$, 87—88°; l. in ca. 6 Tln. sd. W., in jedem Verhältnis mit A., Ä. etc. mischbar; wird von sd. Alkali fast gar nicht angegriffen und reduziert deshalb FEHLING'sche Lsg. auch bei längerem Kochen nur schwach; giebt mit ammoniakal. Ag-Lsg. schon in der Kälte einen Spiegel; ist leicht flüchtig mit Wasserdampf, während die bei der Darst. als Nebenprod. auftretenden Substanzen, gelbe, dickflüssige Öle vom $K_{p,10}$, 180—220°, die vielleicht Polymerisations- oder Kondensationsprodd. des Lävulinmethylals sind, und sich auch beim längeren Stehen derselben mit geringen Mengen einer S. bilden, diese Eigenschaft nur in geringem Mafse besitzen. — Das *Oxim* wurde bisher nur als Öl erhalten; die Einw. von essigsäurem Phenylhydrazin ergab ein gleichfalls öliges *Hydrazon*, welches bei mehrtägigem Stehen in das weiter unten beschriebene Methylphenyldihydropyridazin überging. Alkal. KMnO_4 -Lsg. oxydiert das Methylal sofort, alkal. Br-Lsg. liefert, neben CHBr_3 , eine Substanz, in welcher Vf. das *Methylal des Halbaldehyds der Bernsteinsäure*, $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, vermutet. — Das der Methylverb. analog durch Anwendung äthylalkoh. Salzs. erhaltene *Lävulinacetal*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, ist eine farblose, stark lichtbrechende Fl. von angenehmem Geruch; $K_{p,11-17}$, 92—93°; in W. viel weniger l., als das Methylal. — Den *Lävulin*aldehyd (*Pentanon*al), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, gewinnt man bequem, wenn man die Lsg. von 10 g $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ in 60 ccm sd. W. mit 3 g 40%ig. Salzs. 10 Min. am Rückfluskühler kochen läßt, dann rasch abkühlt, von etwas Öl abfiltriert u. die mit Ä. überschichtete Fl. unter Umschütteln vorsichtig mit NaHCO_3 neutralisiert. Farbloses, leicht bewegliches, lichtbrechendes Liquidum; D_{16}^{20} , 1,0156; $K_{p,3-8}$, 66°; $K_{p,11-17}$, 70°; $K_{p,70-80}$, 186—188° (F. i. D.; in letzterem Fall tritt geringe Zers. ein). Der Aldehyd riecht nicht unangenehm, doch etwas stechend; er ist in jedem Verhältnis mit W., A., Ä. mischbar und flüchtig mit Wasserdampf; FEHLING'sche oder ammoniakal. Ag-Lsg. reduziert er auch in der Kälte momentan; seine Lsg. in konz. NaOH ist tiefbraun, in konz. Schwefels. rot; die Haut ätzt er stark an, indem er sie dunkelrot färbt. In reinem Zustand durchaus beständig, wird das Pentanon al von Ag_2O schnell zu *Lävulin*säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, oxydiert; beim Einleiten von NH_3 in die gekühlte äther. Lsg. entsteht als weißer, krystallinischer Nd. zunächst ein Additionsprod. (V.), welches beim Kochen mit Essigs. oder bei der trockenen Dest. in α -Methylpyrrol (VI.) übergeht:



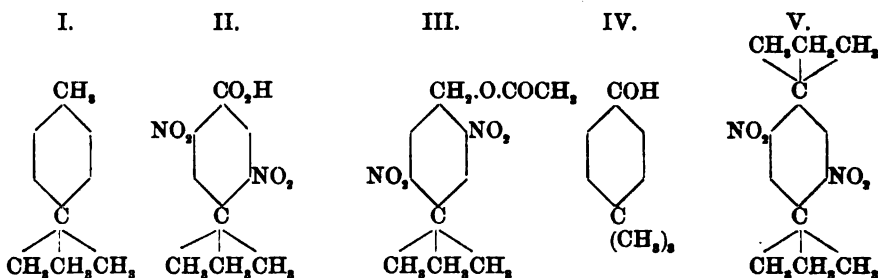
Mit Phenylhydrazin bildet der Lävulinaldehyd kein Hydrazon, sondern liefert unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O u. Ringschluss das *Methylphenyldihydropyridazin* (VII.), das, wie oben erwähnt, unter ähnlichen Bedingungen auch aus dem Methylal erhalten wird. Weiche Nadeln aus der 50–60-fachen Menge sd. A.; F. 197° unter Aufschäumen; unl. in W., Lg., Alkalien; ll. in SS.; addiert in äther. Lsg. HCl -Gas zu einem weißen, krystallinischen Chlorhydrat. — *Lävulinaldehyddiozim*, $CH_2 \cdot O \cdot (N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH$. Sternförmig angeordnete, dicke Prismen; F. $67-68^\circ$; ll. in k. Bzl., W., Alkalien, SS.; unl. in Lg., Pae.; reduziert FEHLING'sche Lsg. erst beim Erwärmen. — Das gut krystallisierende Semicarbazon ist sl. in W., wl. in Ä. — Die $NaHSO_4$ -Verb. schießt aus 60% ig. A. in Eisblumen ähnlichen Gebilden an und färbt, mit Ammoniak und Essigs. gekocht, einen mit Schwefels. befeuchteten Fichtenspan kirschrot.



Auch das *Furfurol* (VIII.), das Vf. sich nach der „vortrefflichen“ Methode von FREUNDLER (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1157; C. 97. II. 25) bereitete, lässt sich dem Sylvan analog mit alkoh. Salzs. umsetzen; die Rk. tritt jedoch weit schwerer ein. Unter Anwendung von Methylalkohol erhielt Vf. ein Öl, welches wahrscheinlich das Methylal (IX.) ist, da es nach dem Verseifen eine Substanz lieferte, welche alle Eigenschaften eines *Dialdehyds der Bernsteinsäure*, der zur Zeit noch unbekannt ist, zeigte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 37–47. 24/1. [6/1.] I. Chem. Univ.-Lab. Berlin.)

STELZNER.

A. Verley, *Über das tertiäre p-Butyltoluol und einige seiner Derivate*. Beim Schütteln eines Gemisches von aromatischen KW-stoffen, wie Bzl., Toluol, Xylol etc., und Isobutylalkohol mit rauch. H_2SO_4 entstehen leicht die substituierten Isobutyl-derivate. Zur Darst. von *Isobutyltoluol* (I.) werden 1 kg Toluol und 250 g Isobutylalkohol gemischt und in kleinen Portionen mit 1 kg rauch. H_2SO_4 (25% Anhydrid-gehalt) versetzt, $\frac{3}{4}$ Stde. geschüttelt, mit W. behandelt etc. Das p-Isobutyltoluol ist eine angenehm riechende Fl., Kp_{760} , 94° , Kp_{100} , 190° , D_4^{20} 0,8771. — *Dinitro-p-iso-*



butyltoluol, $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_9$, F. $87-88^\circ$, hat einen schwachen Moschusgeruch, welcher aber beim Umkrystallisieren verschwindet. — *Brom-p-isobutyltoluol*, $C_6H_5(C_4H_9)CH_2Br$, entsteht, wenn 155 g Isobutyltoluol auf 115° erhitzt und tropfenweise mit 155 g Br versetzt werden. — *p-Isobutylbenzylalkohol*. 1,5 kg Isobutyltoluol werden mit der zur Darst. des Bromids nötigen Menge Br u. dann mit einer Lsg. von 1 kg

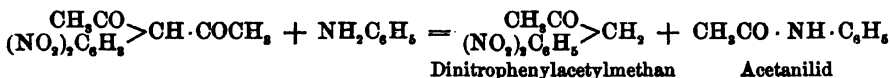
KOH in 4,5 kg A. behandelt, angenehm riechendes Öl, $K_{p_{70}}$ 140°, D_{20}^{21} 0,9282 (Ausbeute: 700 g). Beim Vers., den A. durch Einw. von rauch HNO_3 zu nitrieren, wird *Dinitro-p-isobutylbenzoesäure* (II.) erhalten. — *p-Isobutylbenzylacetat*, durch 30-stünd. Kochen von 1,2 kg Brom-p-butyltoluol, 1,200 kg 95%igem A. und 720 g Na-Acetat erhalten, angenehm riechendes Öl, $K_{p_{70}}$ 137°, D_0 0,9615.

Dinitro-p-isobutylbenzylacetat (III.), gelbe Krystalle, F. 92,5°. — *p-Isobutylbenzaldehyd* (IV.) wird nach dem Verf. von GRIMAUZ durch Kochen von Brombutyltoluol mit Bleinitrat und W. dargestellt und durch Disulfidverb. gereinigt, bittermandelartig riechendes Öl, $K_{p_{70}}$ 125°, D_0 0,986, verwandelt sich beim Stehen an der Luft u. bei Einw. von verd. HNO_3 in p-Butylbenzoes., F. 164°.

p-Isobutylbenzol. Ein Gemenge von 200 g Isobutylalkohol mit 1 kg Bzl. wird mit 1 kg H_2SO_4 (30% Anhydridgehalt) unter Kühlung und Rühren versetzt u. nach $\frac{3}{4}$ Stdn. mit W. behandelt. Das p-Isobutylbenzol hat $K_{p_{77}}$ 70—75°, K_p 165—166°. — Die höher sd. Fraktionen erstarren, sie bestehen im wesentlichen aus *p-Diisobutylbenzol*, welches in grösserer Menge bei Vermehrung der Schwefelsäuremenge und bei längerer Dauer der Rk. erhalten wird, F. 71°, $K_{p_{70}}$ 116—117°. Die Verb. hat die Eigenschaft, sehr große Krystalle zu bilden. Beim Umkrystallisieren aus Ä. erhielt Vf. einen Krystall von 25 g, welcher wie ein Alaunkrystall aussah. — *Dinitro-p-diisobutylbenzol* (V.), F. 177°.

p-Acetylisobutylbenzol. Darst.: 400 g Isobutylbenzol werden mit 140 g $AlCl_3$ gemischt, der Kolben wird evakuiert, u. dann werden 140 g Acetylchlorid tropfenweise zugefügt. Das p-Acetylisobutylbenzol ist ein angenehm riechendes Prod., $K_{p_{70}}$ 136 bis 138°, D_0 0,9705, n_D^{18} 1,518. Beim Behandeln mit Br u. Oxydieren des Bromids mit $KMnO_4$ entsteht *p-Isobutylphenylglyoxylsäure*, welche beim Erhitzen mit Anilin u. Zersetzen des Anilids mit verd. H_2SO_4 p-Isobutylbenzaldehyd (oben) giebt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 67—74. 20/1.) HESSE.

F. Muttelet, *Über Dinitrophenyldiacetylmethan*. Beim Erhitzen (8 Stdn.) von 1 Mol. dieser Verb. mit 1 Mol. Anilin auf 100—105° entsteht ein Sublimat von farblosen, glänzenden Blättchen. Das Rohprod. wird mit w. A. behandelt, beim Abkühlen der Leg. scheiden sich Krystalle aus, welche *Dinitrophenylacetylmethan*, $(NO_2)_2C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, F. 73—75°, sind. — Aus der alkob. Leg. wird Acetanilid, F. 115°, erhalten. Anilin wirkt also auf Dinitrophenyldiacetylmethan nach der Gleichung:

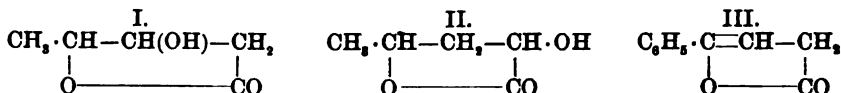


ein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 74—75. Paris. Ecole municipale de phys. et de chim.) HESSE.

Armand Valeur, *Chinone und Hydrochinone*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 13—15. 5/1. — C. 98. I. 207.) HESSE.

Rudolph Fittig, *Über Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren*. (2. Abhandlung.) *Umlagerung ungesättigter α -Oxysäuren zu γ - und α -Ketonsäuren*. Die vom Vf. und LEONI (LIEBIG's Ann. 256. 81; C. 90. I. 637) über die Benzoylpropions. gemachten Beobachtungen weichen in wesentlichen Punkten von jenen von BURCKER (Ann. Chim. Phys. 26. 433), dem Entdecker dieser S., beschriebenen ab, und zeigten nun die weiteren Unterss., daß die letzteren nicht richtig waren. Der Umstand, daß die vom Vf. gefundenen Eigenschaften der Benzoylpropions. mehr mit jenen der von MATSMOTO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 1145) und von PEINE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2114) aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds dargestellten *Phenyl- α -oxycrotons.*, $C_6H_5 \cdot CH : CH(OH) \cdot CO_2H$ (s. a. TIEMANN u. BIEDERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 4065. 4074; C. 92. I. 289. 290; E. FISCHER u. STEWART,

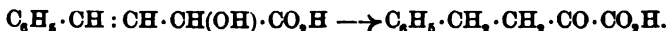
Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2555; C. 92. II. 648; PULVERMACHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 462; C. 93. I. 637) übereinstimmen, führte Vf. zu einem Vergleich, und ergab dieser, daß beide SS. identisch sind. Es ist demnach die bisher für Phenyl- α -oxycrotons. gehaltene Verb. nichts anderes als Benzoylpropions., $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, obwohl dem Cyanhydrin aus Zimmtaldehyd nach E. FISCHER u. STEWART zweifellos die normale Konstitution $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CN$ zukommt. Es muß daher die aus dem Nitril zunächst entstehende S. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ äußerst leicht schon beim Kochen mit verd. Salzs. in die isomere S. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ umgelagert werden. Ein ganz analoges Verhalten zeigte sich nach Vf. und SCHAAK beim Erhitzen des Cyanhydrins des Crotonaldehyds mit verd. Salzs., indem bei mehrstündigem Kochen glatt *Lävulinsäure* auftrat, so daß auch hier die zuerst entstandene α -Oxypentensäure, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ in $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ übergegangen war. Zur vollständigen Umlagerung war längeres Kochen und etwas konzentriertere Salzs. notwendig. Die Darst. des Zwischenprod. α -Oxypentens. liefs sich hier nahezu glatt durch Vermischen der äth. Leg. des Nitrils unter starker Abkühlung mit so viel konz. Salzs., bis die zwei Schichten verschwanden, und stehen lassen (mehrere Tage) bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligen. Bei Anwendung des letzteren Verf. gelang es nun auch, aus dem Nitril aus Zimmtaldehyd die wahre Phenyl- α -oxycrotons. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ zu gewinnen. Sowohl letztere, als auch die α -Oxypentens. gingen beim Kochen mit verd. Salzsäure nahezu quantitativ in die isomeren γ -Ketonss. über. Zur Aufklärung der Umlagerung der α -Oxyss. in die γ -Ketonss. gelang es, durch weniger langes Kochen der α -Oxypentens. mit verdünnter Salzs. als Zwischenprod. ein neutrales Oxylakton (I oder II) zu isolieren, welchem wahrscheinlich die Formel (I) zukommt.



Ein solches Lakton wird aus der α -Oxyss. durch Abspaltung von W. u. Wiederumlagerung desselben an die gebildete ungesättigte S. entstehen:



Letztere konnte nicht isoliert werden, scheint jedoch nach den gemachten Beobachtungen eine mit Wasserdämpfen flüchtige S. zu sein. Beim Kochen mit verd. Salzs. ging das Oxylakton glatt in Lävulins. über, war also kein Nebenprod. Das ungesättigte Angelikalakton, welches aus dem gesättigten Lakton (I) durch Abspaltung von W. zu erwarten war, konnte wohl deshalb nicht isoliert werden, da dasselbe nach WOLFF (LIEBIG's Ann. 229. 249) schon beim Erwärmen mit W. rasch in Lävulins. übergeht. Analog lieferte die Phenyl- α -oxycrotons. beim kurzen Erwärmen (sd. Wasserbad) mit ganz verd. Salzs. ein dem α -Angelikalakton entsprechendes ungesättigtes Lakton (III), welches schon beim Kochen mit W. Benzoylpropions. liefert. — Beim Kochen (kurze Zeit) der Phenyl- α -oxycrotons. mit ganz verd. (5% ig.) Natronlauge geht dieselbe quantitativ in eine α -Ketonss., die Benzylbenzweins. über:



Dieser Vorgang erklärt sich durch den allgemeinen Übergang von $\beta\gamma$ -ungesättigten SS. beim Kochen mit Natronlauge in $\alpha\beta$ -ungesättigte SS. Die so aus der Phenyl- α -oxycrotons. entstandene S., $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$ ist, da sie die OH-Gruppe am doppelt gebundenen Kohlenstoffatom enthält, nicht beständig und wandelt sich daher in die Ketonss. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ um. Das Amid der Phenyl- α -oxycrotons. wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von Natronlauge in das isomere Amid umgelagert.

I. **Phenyl- α -oxycrotonsäure** von **Max Ginsberg**. Zur Darst. der *Phenyl- α -oxycrotonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : OH \cdot OH(OH) \cdot CO_2H$ (F. 137°; Nadelbüschel aus sd. W.; ll. in sd. W.; wl. in k. W., Ä.; fast unl. in Bzl., Chlf., CS_2 ; unl. in Lg.) wurde das nach **PEINE** (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2113) und nach **PINNER** u. **SPILKER** (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 686; C. 89. I. 573) mit kleinen Abänderungen gewonnene reine *Cyanhydrin des Zimmtaldehyds*, $C_{10}H_9NO$ (F. 74° statt nach **PEINE** 75°, resp. nach **PINNER** 80—81°; farblose Blättchen aus h. CS_2 ; ll. in Ä., Bzl., Chlf., sd. CS_2 ; wl. in k. CS_2 ; unl. in Lg.) (10 g), in Ä. (30 g) gelöst, unter Eiskühlung so viel konz. Salzs. zugegeben, als sich noch beim Schütteln mischt, und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen (3 Tage). Als Neben- und intermediäres Prod. trat hierbei *Phenyl- α -oxycrotonsäureamid*, $C_6H_5 \cdot CH : OH \cdot OH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$, (F. 141,5°; farblose Blättchen aus sd. W.; unl. in Ä., Alkalicarbonat) auf. Weitere Derivate der *Phenyl- α -oxycrotonsäure*: 1. Bariumsalz, $(C_{10}H_9O_4)_2Ba$ (wl. in W.). — 2. Calciumsalz, $(C_{10}H_9O_4)_2Ca$ (Krystallwarzen; swl. in k. W.; wl. in h. W.; unl. in A.). — 3. Silber-salz, $C_{10}H_9O_4Ag$ (dicker, weißer, flockiger Nd.; am Licht in feuchtem Zustand rasch schwach rosa; wl. in k. W.). — Durch Kochen (4 Stdn.) mit Salzs. (7% ig) geht die Phenyl- α -oxycrotons. neben Auftreten einer ganz geringen Menge von Phenylcrotonlaktone, $C_6H_5 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{CO}}{\text{C}}} = CH \cdot OH$, (F. 91—92°; rhombische, dichroitische Blättchen aus w., absol. A.;

zll. in A., Bzl., Chlf., CS_2 , w. A., sd. Eg.; unl. in k. W., Lg.; entspricht dem Angelikalaktone von **WOLFF**; s. a. **BIEDERMANN** (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 4065. 4074; C. 92. I. 289. 290) glatt in *Benzoylpropions.* $C_{10}H_{10}O_3$ (F. 116°; s. o.) über. — Derivate der *Benzoylpropions.*: 1. Die Salze haben die von **FITTING** u. **LEONI** angegebenen Eigenschaften. — 2. Mittels Natriumamalgam findet nicht Reduktion zu Phenylbutoxybutyrolaktone (s. **TIEMANN** und **BIEDERMANN**, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 4075; C. 92. I. 290), sondern zu *Phenylbutoxybutyrolaktone*, $C_{10}H_{10}O_3$ (F. 38°; farblose Krystalle aus CS_2 , Ä. mittels Lg.) statt. — 3. *Phenylhydrazinverbindung*, $C_6H_5 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot C_6H_5}{\text{C}}} = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ (F. 97 bis 98°, Nadelbüschel aus A.; unl. in W., Lg.; ll. in sd. A.; wl. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2 ; s. a. **TIEMANN** u. **BIEDERMANN**, **PULVERMACHER**). — Obiges Phenylcrotonlaktone, $C_{10}H_9O_3$, giebt entsprechend dem Angelikalaktone mit Brom in CS_2 = Lsg. *Benzoylbrompropionsäure*, $C_{10}H_9O_3Br$ (farblose, asymmetrische Krystalle aus w. CS_2 ; beständig an der Luft; l. in Ä., A., CS_2 , Chlf.; unl. in Lg.).

II. Weitere Untersuchung der Phenyl- α -oxycrotonsäure von **Nikolaus Petkow**. Nur neben einer Spur von Amid erhält man die Phenyl- α -oxycrotonsäure durch Lösen von 10 g Nitril in 150 g Ä., Versetzen mit konz. Salzs. in einer Kältemischung, bis eine homogene Fl. entsteht, und Stehenlassen (2—3 Tage) bei gewöhnlicher Temperatur. — Derivate: 1. *Phenyldibromoxybuttersäure*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (F. 155° unter Gasentw. zu rotvioletter Fl.; bei 151° violette Färbung; kleine Prismen aus w. Chlf.; wl. in Ä., Bzl., CS_2 ; fast unl. in Lg.; ll. in w. Chlf.). — 2. *Phenylbromoxybutyrolaktone*, $C_6H_5 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{CO}}{\text{C}}} = CHBr \cdot CH \cdot OH$ (F. 137,5 bis 138°; Nadelpinsel aus h. W.; identisch mit der von **E. FISCHER** u. **STEWART**, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2556; C. 92. II. 648) erhaltenen Verb.); B. aus dem gegen W. sehr unbeständigen Dibromid der Phenylloxycrotons. durch Auflösen in w. W. — 3. *β - γ -Phenylisocrotonsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$ (F. 86°; glänzende Nadeln aus sd. W.; identisch mit der Verb. von **FITTING** u. **JAYNE**, **LIEBIG's Ann.** 216. 101), erhalten neben einer geringen Menge von Phenylbuttersäure (F. 47—48°) und einer sehr geringen Menge einer nicht weiter bestimmten Säure (F. 100°) durch Reduktion der Phenyl-oxycrotons. mittels Natriumamalgam unter Durchleiten von CO_2 . — 4. *Phenylbrenztraubensäure*, (*Phenyl- α -ketobuttersäure*), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H + 1,5H_2O$ (F. 46°; glänzende Tafeln aus Äther u. Ligroin.; Blättchen aus W.; außerordentlich

II. in Ä., Bzl., Chlf. wl. in CS_2 ; fast unl. in Lg.; zll. in h. W.); B. aus Phenyl- α -oxycrotons. durch Kochen (2 Stdn.) mit 5% ig. Natronlauge. — Derivate derselben: Calciumsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, (Blättchen in Drusen, zwl. in k. W.); — Bariumsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, (glänzende Blättchen aus h. W.; wl. in W.); — Silbersalz, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$ (weißes, käsiger Nd.); — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3$ (F. 144 bis 145°, fast farblose Prismen aus h. A.; resp. gelber, flockiger Nd.). — 5. *Phenyl- α -oxybuttersäure* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (F. 104,5—105°; farblose Blätter aus viel Ä. mittels etwas Lg.; II. in Ä.; wl. in Bzl., CS_2 ; unl. in Lg.); B. aus Phenylbrenztraubens. mittels Natriumamalgam; giebt das Silbersalz $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Ag}$ (weißes, lichtempfindlicher Nd.; durch sd. W. zers.). — 6. *Amid der isomeren Benzylbrenztraubensäure* (?), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ (F. 179—180°; wasserhelle, sechseckige Krystalle aus h. A.; wl. in h. W., Ohl., Bzl.; fast unl. in Lg., Ä.; zll. in sd. A.); B. aus dem Amid der Phenyl- α -oxycrotons. mittels Natronlauge.

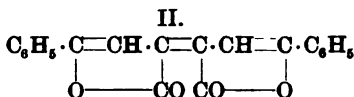
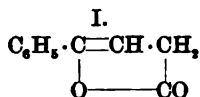
III. α -Oxy-pentensäure von Milton Fr. Schaak. *Crotonaldehydanhydrid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CN}$ (Kp.₁₆. 132—134° unter geringer Zers.; farblose, leicht bewegliche Fl. von eigentümlichem Geruch u. brennendem Geschmack; II. in Ä., Chlf., Bzl., A.; unl. in CS_2 , Lg., W.); B. aus Crotonaldehyd (ORNDORFF und NEWBURY, Monatshefte f. Chemie 13. 516; C. 92. II. 457.) durch Behandeln der äth. Lsg. bei —10° mit kleinen Portionen KCN und Salzs.; giebt in äth. Lsg. (zweifaches Volum) mit konz. Salzs. (gleiches Volum) unter starker Abkühlung (s. a. oben) die α -Oxy-pentensäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (dicker, farbloser Sirup, l. in W.; II. in Chlf., Ä.; aus dem Lsgg. mittels CS_2 , Lg. sirupös gefällt). — Derivate der α -Oxy-pentensäure: 1. Calciumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$, weiße Nadeln in Drusen; Blätter aus w. W.; derbe Aggregate von Prismen aus verd. A. — 2. Bariumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ba}$, derbe Warzen und Blätter aus W.; wl. in A.; weniger l. als das Calciumsalz. — 3. Zinksalz, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{Zn} + 2,5\text{H}_2\text{O}$, Nadelkugeln, leicht löslich. — Silbersalz, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4)\text{Ag}$, silberglänzende, verfilzte Nadeln aus warmem Wasser; zunächst krystallin. Nd.; zll. in W. — 5. β - γ -Dibrom- α -oxyvaleriansäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (F. 104—105° nach langem Verweilen im Vakuum, vorher 60—79°; Nadelaggregate aus Chlf. etc.; farblose, durchsichtige Prismen aus Chlf. mittels wenig Lg. nach längerem Stehen), B. mittels 10% ig. Lsg. von Brom in Chlf. — 6. *Lävulin-säure*, B. beim Kochen der α -Oxy-pentens. mit Salzs. unter Auftreten des Oxy-laktons, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$ (farblose, dicke, neutrale Fl.; II. in W., Chlf.; wl. in Ä.) als Zwischenprod. (Prozess s. o.). (LIEBIG's Ann. 299. 1—50. 8/12. 1897. Straßburg. Chem. Univ.-Lab.)
WACHTER.

Max Kugel, Zur Kenntnis der β -Benzoylpropionsäure (s. auch vorstehende Mit-
teilung: FITTIG, LIEBIG's Ann. 296. 1—49). Die nach BURCKER (Ann. Chim. Phys.
[5] 26. 435) aus Bzl., Bernsteinsäureanhydrid und AlCl_3 dargestellte *Benzoylpropion-säure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (F. 116°, färbt sich etwas über ihrem F. rot und bleibt dann so gefärbt; Nadeln, resp. Spießse aus W.; Nadeln und Blättchen aus Ä.; perlmutterglänzende Schüppchen aus Bzl.; wl. in k. W.; II. in h. W., Bzl., A., Chlf.; sll. in Ä.; fast unl. in Lg.), giebt folgende Derivate: 1. *Phenylhydrazonhydrazid der β -Benzoylpropionsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ (F. 195°; etwas gelbliche Prismen mit aufgesetzten Pyramiden; unl. in W., Ä., A., PAe., Bzl., Chlf.; l. in h. Aceton, h. Amylalkohol, h. Eg.; Lsg. in konz. Schwefels. durch FeCl_3 schön violett); B. mittels Phenylhydrazin (2 Mol.); giebt beim wiederholten Behandeln

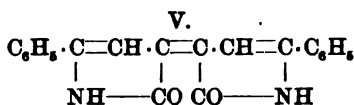
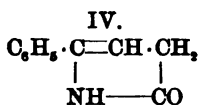
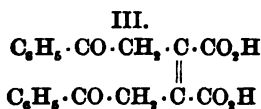
mit sd. A. das *Anhydrid des Phenylhydrazons*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ (F. 98—99°;

prachtvoll glänzende Nadeln aus A.; l. in Ä., Eg., w. A.; II. in Bzl., Chlf.; unl. in W., PAe.). Letzteres wird leichter durch Erhitzen (100—160°) des nach KUES und PAAL frisch dargestellten Phenylhydrazons bereitet. — 2. *Lakton der β -Benzoyl-*

propionsäure (I.), $C_{10}H_8O_2$ (F. 92—93°; farblose, perlmutterglänzende Flitter; farblose Tafeln aus Lg.; leicht flüchtig; von charakteristischem, nicht unangenehmem Geruch; ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., Eg.; kl. in k. W.; wl. in h. W.; l. in verd. Barytlsg. unter zunächst Grasgrün-, dann Gelbfärbung und B. des Bariumsalses der β -Benzoylpropions.); B. neben geringen Mengen eines *isomeren*, vielleicht polymeren oder stereoisomeren *Laktone*, $C_{10}H_8O_2$ (F. 227° unter B. einer rotbraunen M.; Z. von 210° an unter Rotbraunfärbung; schöne, glänzende Prismen aus A.; l. in A., Bzl., Xylol in der Siedehitze, ferner in h. Eg., Chlf.; l. in konz. Schwefels. und durch W. wieder ausfällbar; wl. in Ä.; unl. in W., PAe.; nicht flüchtig mit Wasserdämpfen; $FeCl_3$ wirkt nicht ein), durch Erwärmen (Wasserbad; 3 Stdn.) der β -Benzoylpropions. mit Essigsäureanhydrid (molekulare Mengen). Durch Kochen (10 Min.) der alkoh. Lsg. des Laktone (einfacher des noch nicht durch Wasserdampf isolierten) mit $FeCl_3$ giebt dasselbe ein *rotes Oxydationsprodukt* (II.), $C_{30}H_{14}O_4$ (mikr. flache Prismen von der Farbe des caput mortuum, resp. glänzende, wohl entwickelte, dunkelrote Krystalle mit blauem Schimmer; unl. in W., A., PAe.; wl. in Ä., Chlf.; l. in sd. Eg., Bzl., Xylol, Äthylbromid; sehr verd. Legg. in Bzl., Xylol von prachtvoller Fluoreszenz; Lsg. in konz. Schwefels. zunächst grün, dann bei größeren Mengen dunkelblau, beim Erwärmen rotbraun und dann fluoreszierend; bei Zusatz von W. Ausscheidung mikr., gelblicher Prismen und wundervoll grünliche Fluoreszenz der Fl.), welches bei der Spaltung mit alkoh. Kali die *Diphenacylfumarsäure* (?) (III.), $C_{30}H_{14}O_4$ (geht bei ca. 130° in ein rotes Oxydationsprod. über; gelbliche Prismen aus Ä.; l. in h. Ä., h. A., h. Amylalkohol; ll. in h. Eg.; unl. in W., Chlf., PAe., Bzl., Xylol; in ätzenden Alkalien schön rot l.; zweibasisch), liefert.



Diese S. giebt das Silbersalz $C_{30}H_{14}O_4Ag_2$ (amorph, fast weiß; unl. in W., A., Ä.) und geht beim Erhitzen mit Eg. in einen dem obigen roten Oxydationsprodukt *isomeren hellroten Körper*, $C_{10}H_8O_2$ (schm. nicht; sublimiert beim starken Erhitzen; gelbe Prismen; hellrot, wenn mehrfach aufeinander liegend; wl. in Eg., sd. A.; l. in Chlf., sd. Bzl., sd. Xylol; Lsg. in konz. Schwefels. bräunlichrot, in alkoh. Kali erdbeerrot), über. Derselbe Körper entsteht ferner aus dem roten Oxydationsprod. beim Erhitzen (180°; Rohr) mit rauchender Salzs. u. ist wahrscheinlich ein Stereoisomeres des letzteren. — 3. *Verbindung* $C_{30}H_{14}O_4$ (F. 191—192°; Prismen; l. in Ä., A., Methylalkohol, Eg.; ll. in Aceton, Chlf., Bzl., Xylol; unl. in W., PAe.), erhalten aus β -Benzoylpropions. (5 g) durch Erhitzen (12 Stdn., Wasserbad) mit Benzoylchlorid (8 g). — 4. *Benzoylpropionsäuremethylester*, $C_{11}H_{12}O_3$ (F. 18,0—20,5°; Kp_{760} . 187 bis 187,5°, farblose, krystallin. M.). — *Benzoylpropionsäurediäthylester*, $C_{13}H_{14}O_3$ (F. 18,0 bis 19,5° statt nach BURCKER F. 30—32°; Kp_{760} . 192,5° statt nach PEINE 295°, resp. nach BURCKER 160°). — 6. *Amidverbindungen*, erhalten durch Erhitzen (100°; 5—6 Stunden; Rohr) des Benzoylpropionsäureesters mit bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak (10—15-faches Volum), wobei zwei Körper sich ausscheiden, und eine



weinrote Lsg. entsteht: α . *Orange gelbe Verbindung* [IV. (?)], $C_{10}H_8ON$ (F. 233°; bei 220—225°, Dunkelfärbung; orange gelbe, glänzende Prismen; beim Erhitzen allmählich rot; l. in Ä., A., Eg.; wl. in Chlf., Aceton, sd. Bzl., Xylol, Toluol; unl. in PAe., CS_2 ,

nicht oxydiert durch FeCl_2 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), wird aus dem Gemisch mittels sd. A. ausgezogen; ist vielleicht dem γ -Lakton analog zusammengesetzt.

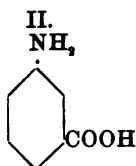
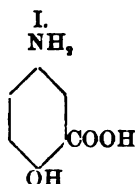
β . Gelbgrüne, bronzefarbige Verb. [V. (?)], $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON}$ (mikr., blaue Blättchen mit gelbem Glanz; dunkelblaues Pulver beim Verreiben; unl. in Ä., Bzl., PAe., Chlf.; etwas l. in A., Amylalkohol, Xylol beim Kochen; etwas mehr l. in Eg.; l. in sd. Nitrobenzol, Anilin, Phenol, in letzterem mit besonders prächtig blauer Farbe; Leg. in konz. Schwefels. grün, mittels W. wieder in blauen Flocken gefällt; Leg. in alkoh. Kali zunächst dunkelblau, dann gelbgrün), bleibt beim Behandeln des festen Rohprod. mit A. zurück. Durch Stehenlassen mit alkoh. Ammoniak in der Druckflasche tritt weinrote Färbung auf, und es fällt ein dunkelblauer, fast schwarzer Körper (mikr. Blättchenwarzen aus Phenol) der gleichen Zus. aus, welcher möglicherweise dem roten Oxydationsprod. analog zusammengesetzt ist. — γ . Aus der weinroten Leg. wird durch W. ein gelber, amorpher Nd. (sintert bei $140\text{--}170^\circ$ zu bronzefarbiger M.; ll. in Eg., Chlf.; l. in A., Essigäther; unl. in W., PAe.) ausgeschieden. (LIEBIG's Ann. 299. 50—66. 8/12. 1897. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

M. C. Schuyten, *Über die Doppelsalicylate von Metallen und Antipyrin* (I. Mitteilung). (Fe-Co-Ni) (vergl. Bull. Acad. roy. Belgique [3] 33. 821; C. 97. II. 614). Zu einer Leg. von Antipyrin und Natriumsalicylat in W. setzt Vf. Eisen-, Kobalt- u. Nickelsalze u. erhält so Ndd. von Doppelsalicylaten: *Ferrisalipyrin*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})_2[(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CO}_2)_2\text{Fe}]_2$, F. $70\text{--}73^\circ$, *Nickelantipyrindoppelsalicylat*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CO}_2)_2\text{Ni}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, F. 120° , *Kobaltantipyrindoppelsalicylat*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CO}_2)_2\text{Co}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, F. 106° . (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 34. 933—48. [Sept. 1897.] Antwerpen. Privat-Lab.) FROMM.

L. Bouveault, *Darstellung von Phenolglyoxalssäuren durch Entmethylierung. Synthese des Vanillins*. Während alkoh. KOH auf Anisol und Phenetol ohne Einw. ist, wird Veratrol beim Erhitzen mit alkoh. KOH auf $180\text{--}190^\circ$ in Guajakol verwandelt. Vf. hat diese Rk. auf einige Glyoxyls. angewandt: *p-Oxyphenylglyoxylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$, entsteht, wenn rohe Anisoylglyoxyls. mit dem gleichen Gewicht KOH (gel. in 2 Gewichtsteilen W.) im Autoklaven auf 170° erhitzt wird, harte Krystalle, F. $172\text{--}173^\circ$, l. in W., Ä. und A., swl. in Bzl. u. Chlf., unl. in PAe. — In der Benzollsg., welche zum Reinigen dieser S. gedient hat, ist die isomere m-S. enthalten. — *Vanillin*. Die zur Darst. desselben nötige *Vanilloylcarbonsäure* wird aus der Veratroylcarbonsäure, deren Darst. früher angegeben wurde, durch Erhitzen mit KOH auf $160\text{--}170^\circ$ erhalten. In allen Fällen war die erwartete Vanilloylcarbons. mit unveränderter Veratroylcarbons. und Brenzkatechincarbons. vermischt. Das Gemenge konnte nicht kryst. erhalten u. getrennt werden. Es wurde direkt in Vanillin verwandelt. Beim Kochen mit Anilin werden keine guten Resultate erhalten. Dagegen entsteht beim Kochen des Säuregemenges mit Dimethylanilin, Behandeln mit verd. sd. H_2SO_4 , *Vanillin*, welches mittels Disulfitverb. und Umkryst. aus PAe. gereinigt wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 75—77. 20/1.) HESSE.

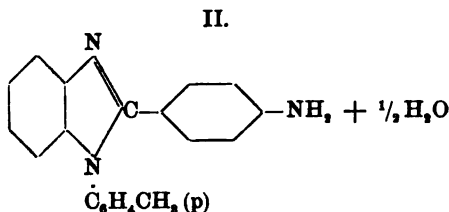
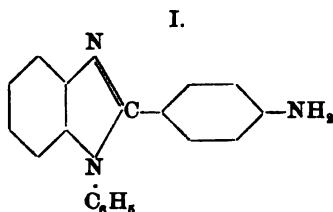
Albert Liebmann, *Der Einfluss der Konstitution einiger Farbstoffe auf ihre Färbeeigenschaften*. Vf. stellt die Monoazofarbstoffe aus p-Amidosalicyls. (I.), m-Amidobenzoës. (II.) und p-Amidophenol (III.) durch Kuppelung der Diazoverb. mit α - und β -Naphtol, 1,5-, 1,8-, 1,7-, 1,2-, 2,7-, 2,6- und 2,3-Dioxynaphtalin dar, und vergleicht deren Färbeeigenschaften. Die mit Hilfe der Dioxynaphtaline erhaltenen Farbstoffe haben stets eine tiefere Nüance, als die entsprechenden Naphtolfarbstoffe. Andererseits ergeben die aus den verschiedenen Oxy- u. Dioxynaphtalinen erhaltenen Farbstoffe verschiedene Farbtöne, je nachdem α - oder β -Stellungen durch Hydroxyl besetzt sind, doch ist das Verhältnis der Farbtöne bei der Amidobenzoës. umgekehrt wie bei der Salicyls. In gewissem Mafse fand sich die Annahme bestätigt, daß die

Derivate der Amidosalicyls., entsprechend ihrer Konstitution, Färbungen geben, welche eine Verschmelzung der Farbtöne der m-Amidobenzoës. - u. p-Amidophenolabkömmlinge darstellen. Die Erfahrung, daß sowohl die Gruppe $\begin{Bmatrix} \text{COOH (1)} \\ \text{OH (2)} \end{Bmatrix}$, als auch zwei am Naphtalinkern in Ortho- oder Peristellung befindliche Hydroxyle befähigt sind, mit metallischen Beizen Farblacke zu bilden, findet sich völlig bestätigt. Sind zwei

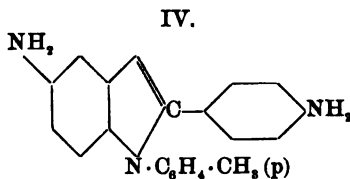
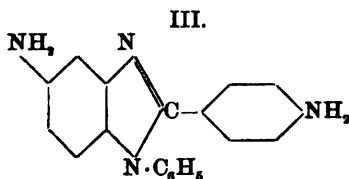


zur Lackbildung befähigte Gruppen vorhanden, so scheinen sich auch beide an der B. des Farblackes zu beteiligen, denn die auf gebeizter Faser erhaltenen Färbungen sind in diesem Falle nicht nur tiefer, als die ohne Beizen gefärbten Nüancen, sondern zeigen sich durch Hinzutritt von Blau verändert. (Chem.-Ztg. 22. 35—36. 19/1. Mühlhausen i. E. Lab. d. städt. Chemieschule.) POSNER.

F. Muttelet, Über einige Amidoamidine. Die früher (S. 244) beschriebenen Nitroamidine werden mit HCl gemischt, auf dem Wasserbade erhitzt, allmählich mit Sn versetzt u. nach Zusatz der Gesamtmenge Sn zum Sieden erhitzt, bis eine farblose Lsg. entstanden ist. Aus der beim Abkühlen auskrystallisierenden Zinnverb. wird das Amidoamidin in bekannter Weise isoliert. Bei den Dinitroverbb. entsteht



keine krystall. Ausscheidung, der Überschufs an S. muß erst auf dem Wasserbade entfernt werden. Die dann erhaltene sirupöse Fl. erstarrt beim Abkühlen vollständig. Das *Amidophenylamidin* (I.) krystallisiert aus A. in Nadeln, F. 198—199°. — Das *Amidotolylamidin* (II.) wird aus A. in glänzenden Nadeln gewonnen, welche bei 100—105° $\frac{1}{2}$ Mol. H₂O verlieren u. im wasserfreien Zustande bei 187—188° schm. —

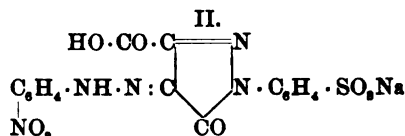
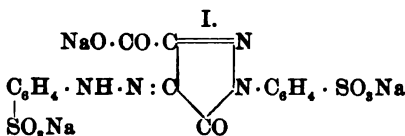


Das *Diamidophenylamidin* (III.), krystallisiert in leicht rot gefärbten Nadeln, F. 270 bis 272°. — Das *Diamido-d-tolylamidin* (IV.) wird in rosenroten Nadeln, F. 252 bis 253° gewonnen.

Diese Amidoamidine sind mit den früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 869; C. 97. II. 973) beschriebenen Amidoverbb. isomer. Über die mit diesen Amidoamidinen

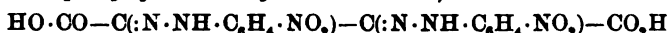
gewonnenen Azofarbstoffe wird später berichtet werden. (Bull. Soc. chim. Paris [3] 19. 27—29. 5/1. Paris. Ecole municipale de physique et de chimie.) HESSE.

R. Gnehm und L. Benda, *Über Tartrazine*. Diazolagg. reagieren nach Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2017; C. 96. II. 832) auf Tartrazin bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali, so daß der Diazorest in der Form R·NH·NO einen der Hydrazinreste R'·NH·N:(R' = C₆H₄·SO₃Na) unter B. eines „gemischten Tartrazins“ verdrängt und sich der eliminierte Rest, vermutlich nach Umlagerung in den Diazokomplex, unter Abspaltung von Stickstoff zers. So resultiert aus Nitrodiazobenzol und Tartrazin ein neuer, orangegelber Farbstoff C₁₆H₁₀N₆O₈NaS, welchem nach den neueren Unterss. der Vff. nach dem Erhitzen auf 120° (Verlust von Krystallwasser) die der Tartrazinformel von ANSCHÜTZ (I.) (LIEBIG's Ann. 294. 219; C. 97. I. 382) analoge Konstitution (II.) zukommt.

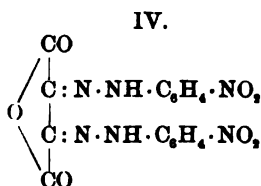
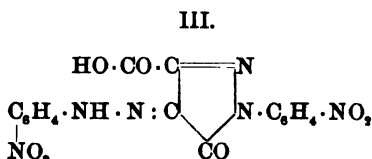


Derselbe liefert folgende Salze: 1. Bariumsalz, C₁₆H₉N₆O₈SBa (amorphes, orangegelbes, wl. Pulver). — 2. Neutrales Silbersalz, C₁₆H₉N₆O₈SAg₂ (feurig zinnoberrote Prismen; in W. gelb l.). Aus dem Vorhandensein von nur einer einzigen Carboxylgruppe u. dem Verhalten des Tartrazins gegenüber Diazokörpern als unsymmetrischer Körper ergibt sich eine neue Stütze für die ANSCHÜTZ'sche Tartrazinformel. Direkt läßt sich der Farbstoff C₁₆H₁₀N₆O₈NaS in geringer Ausbeute in einer sekundären Rk. durch Behandeln des aus p-Nitrophenylhydrazin, dioxyweinsaurem Natrium und Salzs. in der Kälte entstehenden orangeroten Breies mit Phenylhydrazinsulfos. neben Dinitropyrazolon gewinnen. Auch bei der Einw. der Diazoverbb., resp. Tetrazoverbb. aus m-Nitranilin, m-Chloranilin, m-Nitro-p-toluidin u. s. w. auf Tartrazin scheint die nämliche Rk. wie bei p-Nitrodiazobenzol einzutreten.

Verschiedene Hydrazine verhalten sich gegen Dioxyweins. in Bezug auf die B. von Mono- oder Dikondensationsprodd. verschieden. So liefert p-Nitrophenylhydrazin selbst in der Kälte mit überschüssiger Dioxyweins. ausschließlich ein Osazon, nämlich das p-Nitrophenylhydrazindioxyweinsäureosazon,



(gelbe M.; etwas l. in h. W., dabei allmählich in Pyrazolon übergehend; Lsg. in Ätzalkalien prachtvoll blau, beim starken Verdünnen mit W. schmutzig braun; färbt sich infolge oberflächlicher Oxydation [Osotetrazonbildung] an der Luft rot). — Aus dem Osazon kann auf zweierlei Weise 1 Mol. W. austreten, und zwar: 1. indem der eine Imidwasserstoff mit dem Hydroxyl des entfernteren Carboxyls sich zu H₂O vereinigt, wodurch das 1-p-Nitrophenyl-3-carboxyl-4-p-nitrophenylhydrazonopyrazolon (III.)



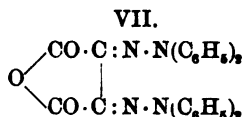
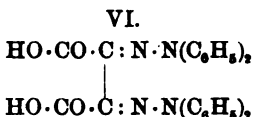
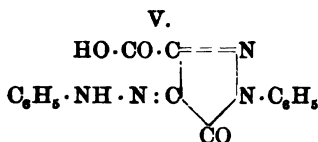
C₁₆H₁₀O₇N₆ (F. 238—240° unter Zers.; gelber, wl. Nd.; Lsg. in Essigsäureanhydrid u. Eg. orangegelb, hieraus durch W. wieder gefällt; in konz. Schwefels. orangerot l.), entsteht (Laktazambildung nach ANSCHÜTZ); 2. indem W. aus den beiden Carboxylen

unter B. eines *inneren Säureanhydrids* (IV.), $C_{16}H_{10}N_6O_7$ (F. 278—280° unter Schwarzfärbung und Gasentw.; erweicht bei 255°; feurig rote Prismen mittels Essigsäureanhydrid; mkr., dicke, rote Krystalle mittels Benzoylchlorid; unl. in W.; Leg. in Soda rotbraun unter B. des Osazonnatriumsalzes; mit Natronlauge prachtvoll blau; Leg. in konz. Schwefels. violett; beim längeren Stehen von verdünnteren Legg. B. einer orangegefärbten Modifikation), austritt (ähnlich dem Bernsteinsäureanhydrid).

Die Laktazambildung tritt ein: a) beim Erhitzen des Osazons in wss.-salz. Suspension; b) beim Erhitzen des Osazons mit Eg.; c) beim Erwärmen des Osazons mit 95%ig. A.; d) beim Kochen des Osazons mit verd. Sodalg. und Umkrystallisieren des erhaltenen osazondicarbonsauren Natriums aus heissem W. — Die Anhydrisierung (B. des Säureanhydrids) geschieht: a) durch trockenes Erhitzen des Osazons für sich allein; b) durch Erhitzen des Osazons mit Essigsäureanhydrid oder mit Benzoylchlorid.

Durch Lösen in Alkali und Füllen mit S. wurde das Anhydrid wieder in das Osazon zurückverwandelt, ebenso geschah die Überführung des Anhydrids in sein Isomeres, das Pyrazolon (III.), durch Kochen mit 10%ig. Sodalg. und einmaliges Umkrystallisieren aus sd. W. und Versetzen mit verd. Salzs. — Salze des *1-p-Nitrophenyl-3-carboxyl-4-p-nitrophenylhydrazonopyrazolons*: 1. Natriumsalz, $C_{16}H_8O_6N_6Na + H_2O$ (orange bis braune Nadelchen oder Schüppchen aus sd. W.; bei 105—110° unter Krystallwasserverlust braunrot). 2. Bariumsalz, $C_{16}H_8O_6N_6Ba$ (orange-farbige Flocken). 3. Silbersalz (braunrotes Pulver; unl. in W.).

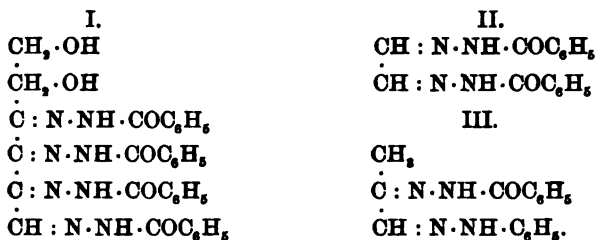
Unter den gleichen Bedingungen, unter denen p-Nitrophenylhydrazin mit Dioxyweins. ausschliesslich ein Osazon (s. o.) bildet, liefert Phenylhydrazin ein Gemisch von hauptsächlich Monohydrazon mit wenig Osazon, und giebt ferner m-Nitrophenylhydrazin zum grössten Teil Osazon. — Die Tendenz des Überganges der Osazone in die entsprechenden Pyrazolone ist ebenfalls bei den verschiedenen Hydrazinderivaten verschieden groß. So darf Diphenylizindioxyweins. (ZIEGLER u. LOCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 840; C. 87. 639) (Osazon aus Dioxyweins. und Phenylhydrazin) in wss.-salz. Suspension erwärmt werden, während das p-nitrierte Osazon (s. o.) dabei quantitativ in das Pyrazolon übergeht, und sich das p-sulfonierte Prod. schon in der Kälte in das Pyrazolon (Tartrazinfarbstoff) verwandelt.



Gegen Alkali zeigt im Gegenteil die Diphenylizindioxyweins. größere Tendenz zum Ringeschluß als das p-nitrierte Derivat (s. o.), indem dieselbe beim Erwärmen mit Natronlauge Legg. liefert, welche beim Ansäuern das *1-Phenyl-3-carboxyl-4-phenylhydrazonopyrazolon* (V.), $C_{16}H_{12}O_6N_4$ (F. 230° unter Zers.; orangegelbe, mkr. Blättchen von charakteristisch schief spindelförmiger Gestalt; WISLICENUS u. SCHEIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 4213; 25. 3453; C. 92. I. 296) abscheiden. Sowohl Essigsäureanhydrid, wie auch Benzoylchlorid wirken auch auf Diphenylizindioxyweins. nicht acylierend, sondern wie auf obiges entsprechendes, zweifach nitriertes Derivat wasser-entziehend unter B. des *Anhydrids* $C_{16}H_{10}N_4O_5$ (F. 235° unter Zers.; feurig rote Nadeln aus Essigsäureanhydrid). Es können demnach die Imidowasserstoffatome der beiden obigen Osazone mittels Essigsäureanhydrid u. s. w. nicht durch Acyl ersetzt werden, und liefern ferner beide Osazone unter denselben Verhältnissen zwei struktur-isomere, anhydridartige Verbb., ein Pyrazolon und ein Säureanhydrid.

Die Ansicht, daß der rote Körper aus Dioxyweinsäurephenylosazon und Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat (ZIEGLER u. LOCHER), resp. ein Pyrazolon (ANSCHÜTZ, LIEBIG's Ann. 294. 219; C. 97. I. 382) sei, ist widerlegt. Nach ANSCHÜTZ sollen die gelben Osazone in rote Pyrazolone übergehen, was durch obige Thatsachen und dadurch widerlegt ist, daß das Anhydrid (VII.), welches durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das aus Dioxyweinsäure und Diphenylhydrazin resultierende, schwach gelbe Osazon (VI.) entsteht, in schönen roten Nadeln krystallisiert. (LIEBIG's Ann. 299. 100—30. 8/12. [17/9.] 1897. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

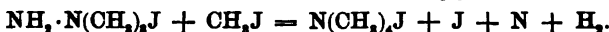
Georg Pinkus, *Über die Einwirkung von Benzhydrazid auf Glucose*. Die von DAVIDIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2310; C. 96. II. 1104) als *Benzosazone* bezeichneten Verb., die aus Hydraziden, $R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, und Zucker in alkal. Lsg. entstehen und auf 1 Mol. Zucker 4 Mol. des Hydrazids enthalten sollen, scheinen nicht zu existieren; wenigstens erwies sich DAVIDIS' *Glucosebenzosazon* (I) als ein Gemenge von Glyoxal- (II) und Methylglyoxal-Benzosazon (III).



Die B. dieser Substanzen ist einer oxydierenden Wirkung des Alkalis auf den Zucker zuzuschreiben; das Auftreten des Methylglyoxals erklärt sich, den Versuchsbedingungen angemessen, durch intermediäre Entstehung von *Acetol*, $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$; auf dieses wirkt das Hydrazid dann analog ein, wie Phenylhydrazin, d. h. unter teilweiser Oxydation und B. eines Oxazons. — Das nach DAVIDIS durch Erwärmen von Glucose mit Benzhydrazid und sehr verd. Alkali erhaltene, braune, glitzernde Krystallpulver liefs sich durch Behandeln mit viel sd. A. in *Glyoxalbenzoylosazon* (II) (fast farblose, mkr. Nadelchen; beginnt über 300° zu sintern u. zers. gegen 380°; swl.), welches ungel. blieb, und *Methylglyoxalbenzoylosazon* (III) scheiden. Erstere Substanz liefs sich aus Glyoxal und Benzhydroxyd synthetisieren, letztere (flimmernde Blättchen aus A.; F. 251—252° unter Zers.; fast unl. in W.; l. in ca. 400 Tln. sd. A. oder der doppelten Menge Aceton; wird aus der hellgelben Lsg. in verd. NaOH durch Essigs. gefällt) wurde auch noch aus Glycerose (E. FISCHER, TAFEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 3384; C. 88. 277), Methylglyoxal, bez. Acetol u. Benzhydrazid erhalten. — Beim längeren Erwärmen mit Phenylhydrazin geht das Methylglyoxalbenzoylosazon in *Methylglyoxalphenylosazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, über, dessen F. bei 148° beobachtet wurde, während v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2543; C. 87. 1345) für die von ihm aus Methylglyoxal u. $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ bereitete Substanz 145° angegeben hat; dieselbe Verb. entstand auch, als Glucose mit Phenylhydrazin und verd. NaOH behandelt wurde. — *Methylglyoxal*, $CH_2 \cdot CO \cdot CHO$, wurde auch erhalten, als die Lsg. von *Dioxyacetol*, $CO(CH_2 \cdot OH)_2$, (PILOTY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3164; C. 98. I. 319) in der 10-fachen Menge verd. Schwefels. (1 : 5) destilliert wurde. — Das *Acetolphenylhydrazon*, $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, welches LAUBMANN (LIEBIG's Ann. 243. 248; C. 88. 180) als Öl beschrieben hat, gewann Vf. in Form dicker, glänzender Krystalle (aus Bzl.) vom F. 100—102°, die fast unl. in k. W., leichter in Bzl. u. sl. in A. waren, als er nach EMMERLING und LOGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 1005. 16. 837; C. 81. 149) durch Destillation von

Glucose mit festem KOH dargestelltes Acetol bei Zimmertemperatur mit essigs. Phenylhydrazinlg. stehen liefs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 31—37. 24/1. [7/1.] I. Berlin. Univ.-Lab.) STELZNER.

C. Harries und T. Haga, *Über die Methylierung des Hydrazinhydrats*. Nach v. ROTHENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 866; C. **93**. I. 884) reagiert Hydrazinhydrat auch in verd. alkoh. Lsg. mit CH_3J heftig unter B. von HJ u. einem nach Äthylen riechenden KW-stoff. Verfäbrt man jedoch ähnlich wie E. FISCHER (DRP. 91811; C. **97**. II. 157) bei der successiven Methylierung der Harns., so gewinnt man Methylderivate des Hydrazins, und zwar reagiert das Jodmethyl nur mit einer NH_2 -Gruppe des Diamids. — Schüttelt man Hydrazinhydrat mit CH_3J in der Kälte, so verschwindet dasselbe in kurzer Zeit unter B. von $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{HJ}$, $\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ und $\text{NH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$; fügt man alsdann KOH und von neuem CH_3J hinzu, so kann man das Hydrazin fast quantitativ in *Trimethylazoniumjodid*, $\text{NH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, umwandeln Salmiak-ähnliche, gefiederte Blättchen aus W.; F. gegen 235° unter Zers.; zwl. in W., etwas l. in verd. Äthyl- oder Amylalkohol. — *Trimethylazoniumchlorid*, $\text{NH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$. Hygroskopische weisse M. — *Trimethylazoniumhydroxyd*, $\text{NH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$. Weisse, strahlige M. von alkal. Rk., die begierig CO_2 anzieht u. FEHLING'sche Lsg. nicht reduziert; liefert bei der trockenen Dest. Salmiak, *asymmetrisches Dimethylhydrazin*, $\text{NH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, viel *Dimethylamin* und eine die Augen ausserordentlich angreifende Substanz noch unbekannter Art. — Zur Charakterisierung, resp. zum Nachweis kleiner Mengen von Hydrazinen lassen sich oft die Oxalate mit Vorteil verwenden. — *Asymmetrisches Dimethylhydrazinoxalat*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NH}_2\cdot(\text{COOH})_2$. Dünne lange Platten aus abs. A.; F. $142\text{--}143^\circ$; l. in ca. 45 Tln. sd. A. — Schüttelt man die wss. Lsg. des Trimethylazoniumhydroxyds mit $\text{CH}_3\text{J} + \text{KOH}$, so wird Trimethylazoniumjodid zurückerhalten; erwärmt man letzteres mit CH_3J in methylalkoh. Lsg. auf 120° , so bildet sich *Tetramethylammoniumjodid*, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$, nach folgender Gleichung:

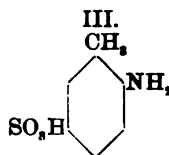
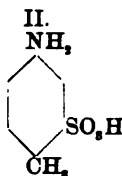
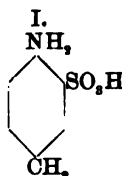


Die Einw. von CH_3J auf Hydrazinhydrat in Abwesenheit von KOH liefert bei Anwendung von 2 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 oder $1\frac{1}{2}$ Mol. CH_3J Methylhydrazin und asymm. Dimethylhydrazin, bei Ggw. überschüssigen Jodmethyls Hydrazinjodhydrat und Trimethylazoniumjodid.

Über einige Verb. des Methylhydrazins. *Oxalat*, $\text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2\cdot(\text{COOH})_2$. Nadeln aus verd. A.; F. 166° ; fast unl. in abs. A.; ll. in W. — Löst man überschüssigen Benzaldehyd auf Methylhydrazin einwirken, so erhält man *Tribenzalmethylhydrazin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot[\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$ (leicht zers. Nadeln aus PAe; F. 109° ; unl. in W.; all. in A., Ä.; reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht; wird von verd. Salzs. leicht in die Komponenten gespalten), bei Anwendung molekularer Mengen jedoch das normale *Benzalmethylhydrazin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$. (Dicke Platten aus A.; F. 179° ; in PAe. viel schwerer l., als die Tribenzalverb.). — Einw. von CH_3J auf Dikaliumdiformylhydrazin. Bei der Umsetzung von Bleidiformylhydrazin mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ entsteht symm. Diäthylhydrazin (HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2276; C. **94**. II. 735), mit CH_3J symm. Dimethylhydrazin (HARRIES, KLAMT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 503; C. **95**. I. 841). Löst man je 2 Mol. KOH und CH_3J auf Diformylhydrazin, $\text{HOC}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{COH}$, einwirken, so werden neben *symmetrischem Dimethylhydrazin*, $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, Hydrazin und ameisens. K erhalten. — Will man das *Diformyldimethylhydrazin*, $\text{HCO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CHO}$, isolieren, so kann man von dessen Eigenschaft, in der Kälte gegen KOH beständig zu sein, Gebrauch machen und wie folgt verfahren: Diformylhydrazin führt man in wss. Lsg. in das K-Salz über, schüttelt mit 2 Mol. CH_3J , fügt dann mehr KOH u. so lange CH_3J hinzu, bis letzteres nicht mehr absorbiert wird, trennt vom Trimethylazoniumjodid u. KJ durch Waschen mit A., dampft die alkoh. Auszüge im Vakuum

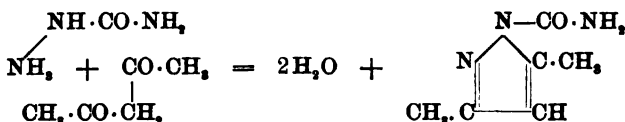
ein und wiederholt die beiden letzteren Operationen noch mehrmals. Das Diformyl-dimethylhydrazin wird schliesslich als gelber Sirup gewonnen, der beim mehrstündigen Erhitzen mit konz. Salzs. auf dem Wasserbade, neben reichlich Methylamin, symm. Dimethylhydrazin liefert in einer Ausbeute von ca. 2 g reiner Base aus 46,7 g Diformylhydrazin. — *Symmetrisches Dimethylhydrazinoxalat*. $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{COOH})_2$. Platte Säulen aus abs. A.; F. 132°; l. in ca. 60 Tln. sd. A.; reduziert FEHLING'sche Lsg. beim Erwärmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 56—64. 24/1. [7/1.] I. Chem. Instit. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

P. Cazeneuve u. Moreau, *Einwirkung von Schwefelsäure auf einige symmetrische aromatische Harnstoffe. Bildung von Sulfonsäuren*. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf die nach der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1102; C. 97. I. 113) beschriebenen Methode dargestellten s-Harnstoffe entstehen Sulfos. Beim Erhitzen von Diphenylharnstoff mit konz. H_2SO_4 unterhalb 110° entsteht die *Sulfonsäure* $\text{CO} < \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ bei weiterem Erhitzen wird unter Entw. von CO , p-Sulfanils. erhalten. — Aus Di-p-kresylharnstoff bildet sich die Zwischenverb. nicht. Beim Erhitzen des Di-p-kresylharnstoffs mit 3 Tln. konz. H_2SO_4 auf 100° bleibt derselbe unverändert. Bei höherer Temperatur (ca. 150°) entstehen die bekannten Sulfos. der Formel I. und II., welche als p-Amido-o-kresylschweflige Säure und als p-Amido-m-kresylschweflige Säure beschrieben sind. — Mit Di-o-kresylharnstoff wird nur eine



Sulfoverb., die o-Amido-m-kresylschweflige Säure (III.), weisse Schuppen, gewonnen. — Ba-Salz, krystallisiert mit 7 Mol. H_2O . — Di-m-xylylharnstoff liefert beim Erhitzen mit 3 Tln. konz. H_2SO_4 unter B. von CO_2 die Amidoxylsulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot (\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{SO}_3\text{H})^2$ (vgl. JACOBSEN u. LEDDERBORGE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 193), unlöslich in Alkohol, Chlf., Bzl., l. in 140 Tln. sd. W. und 460 Tln. k. H_2O . — Bei der Einw. von H_2SO_4 auf Dipseudocumylharnstoff bei 160° wurde die B. einer Sulfos. nicht beobachtet. — Der s-Harnstoff des o-Xylidins, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, giebt eine Sulfos., welche l. in W., wl. in A. u. Bzl., unl. in Chlf. u. Nitrobal. ist, von der wahrscheinlichen Formel $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)_2(\text{HSO}_3)^2$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 21—25. 5/1.) HERSE.

L. Bouveault, *Kondensation des Semicarbazids mit den β-Diketonen*. Zur Charakterisierung des bei Einw. von Natriumacetylaceton auf 2,4-Dibromisopentan (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1422; C. 96. I. 289) entstehenden Diketons wurde ein kryst. Semicarbazon, F. 192—193°, dargestellt. Dieses wurde damals als das Semicarbazon des durch Wasserabspaltung aus dem Diketon, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, entstehenden Prod. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ betrachtet. Vf. hält es heute für wahrscheinlicher, dass das Semicarbazid auf das Diketon unter B. einer Pyrazolverbindung eingewirkt hat. Denn bei der Einw. von Semicarbazid auf Acetylaceton wird eine prachtvoll krystallisierende Verb. nach der Gleichung:



gewonnen. Die entstandene Verb. ist der *Dimethylpyrazolharnstoff*, F. 107—108°. — Wahrscheinlich ist die obige Verb., F. 192—193°, nach einer analogen Reaktionsgleichung entstanden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 77. 20/1.) HESSE.

J. Flatau und H. Labbé, *Neue charakteristische Derivate des Geraniols und des Citronellols*. Alle aus dem Rosenöl und den Geraniumölen isolierten alkoh. Bestandteile lassen sich auf zwei Typen: Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, und Citronellol, $C_{10}H_{18}O$, zurückführen. Vff. haben neue Derivate dieser beiden Alkohole dargestellt.

I. Neue Derivate des Geraniols und Citronellols. Durch physikalische Konstanten lassen sich die beiden Körper nicht sicher unterscheiden. Ihr D. ist sehr ähnlich und ihre Kpp. unterscheiden sich von einander um 1—2°. (Das D¹⁶. des Geraniols ist 0,883, das D^{17,5}. des Citronellols 0,8565, der Kp. des Geraniols 230 bis 231°, der des Citronellols 226°. Also doch ziemlich beträchtliche Unterschiede. Der Ref.) Vff. haben deshalb Derivate dieser Alkohole dargestellt. *Phthalsäureester des Geraniols* (nach HALLER und TIEMANN dargestellt) ist ein dickes, goldgelbes Öl, D⁰. 1,0424, läßt sich nicht im Vakuum destillieren. — *Phthalsäureester des Citronellols*, dickes, goldgelbes Öl, D⁰. 1,0452. Diese Ester können wegen ihrer Ähnlichkeit zur Unterscheidung der beiden Alkohole nicht benutzt werden. Dagegen sind die Ag-Salze beider Ester verschieden. *Silbersalz des Phthalsäuregeraniylesters*, $(CH_3)_2 \cdot C \equiv CH - (CH_2)_3 \cdot C(CH_3) = CH \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot C_6H_4 \cdot COOAg$, F. 132—133°. — *Silbersalz des Phthalsäurecitronellylesters*, $(CH_3)_2 \cdot C \equiv CH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3)(CH_2)_3 \cdot OOC \cdot C_6H_4 \cdot COOAg$, F. 117—118°. Wie die Ag-Salze, so greifen auch NH_4 - und Na-Salze Nase und Augen heftig an. — Die mit zwei verschiedenen Geraniolen (aus Citronellöl und Lemongrasöl) dargestellten Ag-Salze zeigen denselben F. Die beiden Alkohole sind also identisch.

II. Bromierung von Geraniol und Citronellol. Die Bromierung erfolgte in der Kälte in Eg.-Lsg. *Tetrabromgeraniol* ist ein gelbes, dickes Öl, D. 1,424. *Tetrabromgeraniol* und auch *Dibromcitronellol* sind bei gewöhnlicher Temperatur beständige Verbb. Bei der Dest. im Vakuum zers. sie sich unter B. von HBr u. einer stechend riechenden Substanz — *Tetrabromderivat des Phthalsäuregeraniylesters*. 2 Tle. des Esters werden in 5 Tln. Eg. gel. und tropfenweise mit der berechneten Menge einer 20%/ig. Lsg. von Br in Eg. versetzt. Man erhält ein gelbes, nicht kryst. Öl. Aus demselben wurde das Ba-Salz, $(C_{18}H_{17}O_4Br_4)_2Ba + 4H_2O$, dargestellt, weißes Pulver, unl. in sd. W., wl. in sd. A., ll. in k. Chlf. Das Salz schm. bei 95°, verliert bei 125° sein Krystallw. und zers. bei 135°. — *Aluminiumsalz des Phthalsäuredibromcitronellylesters*, $C_{24}H_{28}O_{17}Br_2Al$, weißes Pulver, F. kann nicht bestimmt werden, weil das Salz sich beim Erhitzen zers., ll. in k. A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in sd. W. und Lg. — Addition von HBr an den Phthalsäureester des Geraniols ergab eine mit dem Ester des Dibromcitronellols isomere Verb. Die Alkali- und Erdalkalisalze konnten noch nicht rein dargestellt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 83—88. 20/1.)

HESSE.

Theodor Poleck, *Zur Rhodinolfage*. Vf. bestreitet anderen Chemikern die Berechtigung, den von ECKART u. ihm gewählten Namen Rhodinol für den Hauptbestandteil des Rosenöles durch Geraniol zu ersetzen, sondern tritt dafür ein, daß der Alkohol $C_{10}H_{18}O$ Rhodinol genannt wird. (J. pr. Chem. [2] 56. 515—19. 14/1. [Dezember 1897.] Breslau. Pharmazeut. Univ.-Lab.)

HESSE.

Theodor Poleck, *Zur Rhodinolfage*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 29—30. 24/1. [10/1.] — C. 98. I. vorst.)

HESSE.

G. Plancher, *Synthese der Dihydrochinoline aus den Indolen*. Das *Trimethyldihydrochinolin* giebt bei der Reduktion unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome eine Base, welche mit Jodwasserstoffs. und Phosphor leicht das Methyl am Stickstoff

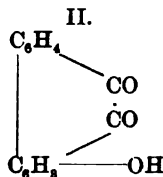
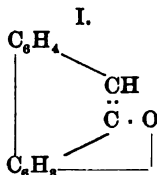
verliert u. nun eine sekundäre *Base*, $C_{11}H_{15}N$, liefert. Dieser sekundären *Base* kann man durch Permanganat wiederum zwei Wasserstoffe entziehen. Es entsteht so eine neue *Base*, $C_{11}H_{13}N$, aus der man durch Einw. von Jodmethyl den Ausgangskörper, das Trimethyldihydrochinolin, zurückerhalten kann. Da es nun dem Vf. gelungen ist, die *Base* $C_{11}H_{13}N$ durch Kondensation des *Methylpropylketonphenylhydrazons* zu erhalten, so ist damit die Synthese des Trimethyldihydrochinolins erreicht. Für die durch Kondensation der Phenylhydrazone von Aldehyden oder Ketonen erhaltenen Basen, welche nach BRUNNER (Monatshefte f. Chemie 16. 851, 17. 254; C. 96. I. 38, II.

174) die Struktur
$$\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 < N > CR^3 \end{array}$$
 haben, schlägt Vf. den Namen *Indolenine* vor, weil

sie zwei Atome Wasserstoff weniger haben, als die entsprechenden Indoline.

Der synthetische Prozess ist der folgende: *Methylisopropylketonphenylhydrazon*, $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_5 > C = N - NHC_6H_5 \end{array}$, entsteht schon in der Kälte aus 16 g Phenylhydrazin und 13 g Keton, Kp_{47} . 175—176°. *Base* $C_{11}H_{13}N$. Man erhitzt 20 g des Phenylhydrazons mit einer Lsg. von 70 g Chlorzink in 45 g A. 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler in einem Strom von trockenem Wasserstoff. Durch Zusatz von 150 ccm 5% iger Salzs. fällt eine Chlorzinkverb., welche mit wss. Pottaschelsg. die *Base* liefert, die mit Ä. ausgezogen wird. Kp_{77} . 125—130°. Geruch nach Safran. Chlorzinkdoppelsalz, farblose Nadeln, F. ca. 225°. Pikrat, $C_{11}H_{13}N(C_6H_4N_2O_7)$, F. 157—158°. Chlorhydrat, krystallinisch. Erhitzt man 2 g der *Base* am Rückflusskühler mit Überdruck von 30 ccm Quecksilber $\frac{1}{4}$ Stunden lang, so entsteht das Jodhydrat des Trimethyldihydrochinolins. (Chem.-Ztg. 22. 37—38. 19/1. Bologna. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

E. Vongerichten, Über die stickstofffreien Spaltungsprodukte des Morphins. (II. Mitteilung; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2439; C. 97. II. 1183.) *Methylmorphimethin*, $CH_3O \cdot C_{14}H_9(OH) \cdot OC_2H_4 \cdot N(CH_3)_2$, liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid *Morpholmonomethyläther*, $C_{14}H_9(OH)(OCH_3)$; das der Spaltung entgehende β -*Methylmorphimethin* führt man zweckmäßig in das Methylhydroxyd über, das man auch aus α -*Methylmorphimethinmethyljodid* durch Überführung in das β -Jodid mittels Kochen mit NaOH und darauffolgende Behandlung mit Ag_2O bereiten kann. Beim möglichst raschen Einkochen seiner wss. Lsg. wandelt es sich, unter Abspaltung von Trimethylamin, in *Morphenolmethyläther*, $C_{14}H_9O \cdot OCH_3$, um.



Das beschriebene Verf. ist für letztere Substanz, deren F. nicht, wie früher irrtümlich angegeben, bei 135°, sondern bei 145° liegt, die beste Darstellungsmethode. — Durch Oxydation ihrer Acetylderivate mit CrO_3 in Eg.-Lsg. gelang dem Vf. die Überführung beider Verbb. in Phenanthren-o-diketon; die Rk., welche beim Morpholäther recht glatt verläuft, bringt den direkten Beweis der Zugehörigkeit des Morphols, u. mithin auch des Morphins, zur Phenanthrengruppe; ferner macht sie für den dem Morphenol zu Grunde liegenden Komplex die Formel I. sehr wahrscheinlich, welche den bei der Oxydation erfolgenden Übergang in ein Phenanthren-o-diketon (II.) mit Leichtigkeit erklärt. — *Acetylmethylmorpholchinon*, $C_{17}H_{13}O_5$. Gelbe, glänzende Nadeln aus Eg.; F. 205—207°; wl. in A., Ä.; l. in konz. Schwefels. mit bläulichroter Farbe; giebt mit

Toluol, Eg. u. Schwefels, die LAUBENHEIMER'sche Rk.; übergießt man die Krystalle mit NaOH, so färbt sich die Lauge grünblau, beim Kochen blau; letztere Färbung tritt schon in der Kälte auf, wenn man methylalkoh. Natronlauge anwendet; beim Kochen des Chinons mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat bildet sich eine olivgrüne Leg. Mit o-Toluyldiamin kondensiert sich das Chinon zu einem Azin, $C_{14}H_{16}N_2O_2$, kleinen, gelben Nadeln vom F. 212°. Mit konz. Salzs. färbt sich dieses Azin karminrot; seine Leg. in konz. Schwefels. ist intensiv grünblau, nach dem Verdünnen blaurot gefärbt, u. scheidet, bei weiterem Zusatz von W., ein Sulfat in roten Flocken ab. In k. verd. NaOH unl., liefert das Azin beim Kochen mit konz. Lauge ein rotes, in Methylalkohol mit bordeauxroter Farbe l. Na-Salz. — Die Oxydation des *Methylmorphols* führt nicht zu einer Methoxyphtals., wahrscheinlich aber zur Phtals. selbst. — Die Behandlung des *Acetylmorphenols*, $C_{14}H_{10}O \cdot (O \cdot COOH)_2$, dessen F. bei 140° liegt, mit CrO_3 + Eg. ergab kein einheitliches Prod.; das dem Acetylmethylmorpholchinon entsprechende o-Diketon konnte bisher nicht als solches, sondern nur in Form seines gelben, krystallinischen Azins isoliert werden, das alle Eigenschaften der Azine des Phenanthrenchinons zeigte. In konz. Salzs. färbte es sich rot, in konz. Schwefels. löste es sich mit intensiv blauer Farbe, die beim Verdünnen in Violett übergang, während noch weiterer Zusatz von W. rote Flocken eines Sulfats ausschied; auch in k. verd. NaOH war das Azin l. (mit gelber Farbe); das aus dem Acetylmorphenol erhaltene Phenanthren-o-chinon besitzt also auch die Eigenschaften eines Phenols. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 51–56. 24/1. [31/12. 1897.] Privatlab. Straßburg i. E.)

STELZNER.

Cazenouve und Moreau, *Einwirkung von Piperidin auf die Kohlensäureester der Phenole. Bildung aromatischer Urethane.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 80–82. 20/1. — C. 98. I. 257.)

HESSE.

J. Bertram u. E. Gildemeister, *Die Bestandteile des Rosenöls und verwandter ätherischer Öle.* In der vorliegenden Arbeit werden einige Punkte in den Darlegungen von H. ERDMANN, E. ERDMANN und P. HUTH (J. pr. Chem. 56. 1; C. 97. II. 706) richtig gestellt. Über diese Berichtigung ist im wesentlichen bereits früher (vergl. SCHIMMEL & Co., S. 259) berichtet worden. Die vorliegende Arbeit enthält noch eine eingehendere Berücksichtigung der einschlägigen Litteratur. Vff. korrigieren ferner die unrichtige Citation einer Stelle ihrer früheren Arbeit (J. pr. Chem. 53. 225; C. 96. I. 810) in den Darlegungen von ERDMANN. Durch Hinweglassen von Autornamen und Anführungszeichen sei der Sinn dieser Stelle vollkommen verändert worden. Schließlich treten Vff. nochmals dem Vorschlage von ERDMANN, den Namen Geraniol in Rhodinol zu ändern, entgegen, sie sind vielmehr dafür, daß der bisherige Name Geraniol, um Zweideutigkeiten zu vermeiden, beibehalten wird. (J. pr. Chem. [2] 56. 506–14. 14/1. [Dezember 1897.] Leipzig. Lab. v. SCHIMMEL & Co.)

HESSE.

Physiologische Chemie.

Adolf Mayer, *Trägt der organische Pflanzenleim seinen Namen mit Recht? Vf.* ist der Ansicht, daß der in w., mäßig konz. A. l. Eiweißstoff des Weizenklebers nur fälschlich mit dem Namen Pflanzenleim belegt ist. Er hält vielmehr die Bezeichnung „*Gliadin*“ für besser, da eine Analogie des Pflanzenleims mit dem tierischen Leim in keiner Weise vorliegt. Pflanzenleim ist in A. so l., daß diese Löslichkeit ein Mittel ist, ihn in einer gewissen Reinheit darzustellen. Frischer Leim dagegen ist ll. in w. W., gelatiniert in der Kälte, und A. erzeugt in der Leg. einen starken Nd. Entscheidend für die vorliegende Frage ist die Gewinnung des Spaltungsprodd. Die Rk. der Zersetzungsprodd. des Pflanzenleims schließt sich entschieden mehr denen

des Albumins an (Tyrosin), als denen des tierischen Leims (Amidoessigs.). Ferner gelingt es leicht, im Pflanzenleim den Nachweis von S zu führen (Schwarzfärbung von blankem Silber), also ein Beweis für die Abwesenheit von Stoffen analoger Konstitution, wie tierischer Leim. Endlich zeigt Pflanzenleim keine Gallertbildung in der Kälte. (J. Landw. 46. 65—70. Wageningen.)
HAECKER.

A. J. J. Vandevelde, *Beiträge zur chemischen Physiologie des Baumstammes*. Es ist bereits durch eine Reihe von Forschern nachgewiesen, daß der Gehalt der Baumstämme an Stärkemehl und Glucose gewissen Schwankungen unterworfen ist, ebenso sollen auch Fette und Eiweißstoffe zunehmen und verschwinden. Vf. stellte hierüber eingehende Unterss. an mehreren Baumarten an und kam zu dem Ergebnis, daß mit Ausnahme des Frühlings, wo durch das Wachstum ein allgemeiner Verbrauch der aufgespeicherten Reservestoffe stattfindet, der Gehalt der Stämme an Fett und Eiweißsubstanzen in allen Jahreszeiten ziemlich derselbe bleibt, dagegen bei zunehmender Kälte die Glucose auf Kosten des Stärkemehles sich vermehrt, bei zunehmender Wärme dagegen umgekehrt wieder Stärkemehl auf Kosten der Glucose gebildet wird. Da die B. von Glucose aus Stärkemehl mit einer Wärmeentwicklung verbunden ist, scheint sich die Pflanze durch diesen Prozeß bei eintretender Kälte gewissermaßen gegen das Erfrieren zu schützen. (Hochschule zu Gent [Sep. v. Vf.]
MUHLERT.

A. Bömer, *Beiträge zur Analyse der Fette*. I. *Über Gewinnung und Krystallform von Cholesterin und Phytosterine aus Fetten*. Zum Nachweis von Baumwollsaamenöl in Schweineschmalz empfehlen sich vor allem: 1. der Nachweis des Phytosterins des Baumwollsaamenöls u. 2. die Bestimmung der Jodzahl der Öls. Beide Verff. sind bisher wenig angewendet u. geprüft worden.

A. Über das Vorkommen von Cholesterin u. Phytosterin in Tier- u. Pflanzenfetten. Hier wird lediglich eine sehr ausführliche Litteraturübersicht gegeben.

B. Die Gewinnung von Cholesterin und Phytosterin aus den Fetten und Heu. Auf Grund zahlreicher Vers. wird folgendes Verf. zum Nachweise von Pflanzenfetten in Tierfetten vorgeschlagen, das eine Verbesserung des bekannten Verfahrens von E. SALKOWSKI darstellt: 50 g Fett werden in einem Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt auf dem Wasserbad geschmolzen u. mit 100 ccm alkoholische KOH-Lsg. (200 g KOH + 1 l A. von 70° Tr.) auf dem sd. Wasserbad am Rückflußkühler ($\frac{3}{4}$ m langes, hinreichend weites Glasrohr) verseift, wobei man anfangs häufig bis zum Klarwerden umschüttelt, und dann noch $\frac{1}{2}$ bis 1 Stde. unter zeitweiligem Umschütteln die Seife auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf giebt man die Seifenlsg. noch warm in einen Schütteltrichter von 1—1 $\frac{1}{2}$ l Inhalt und spült die Seifenreste mit 200 ccm W. in den Trichter. Nach dem Abkühlen setzt man 500 ccm Ä. hinzu, schüttelt $\frac{1}{2}$ —1 Minute kräftig durch, läßt 2—3 Minuten absetzen, trennt die Seifenlsg. ab, filtriert die Ä.-Lsg. und destilliert den Ä. nach Zusatz von Bimsteinstückchen ab. Die Seifenlsg. wird noch 2 oder 3 mal mit 200—250 ccm Ä. nachgewaschen etc. Nach dem Abdestillieren des Ä. bleiben in dem Kolben meist geringe Mengen A. zurück, die man wie üblich ausbläst. Den Rückstand verseift man nochmals mit 10 ccm obiger KOH-Lsg. ca. 5—10 Minuten lang, giebt die Lsg. in einen kleinen Scheidetrichter, spült mit 20 ccm W. nach, setzt nach dem Erkalten 80—100 ccm Ä. hinzu, schüttelt gut durch, läßt nach 2—3 Minuten die Seifenlsg. ab u. wäscht die Ä.-Lsg. 3 mal mit 5—10 ccm W. aus. Die filtrierte Ä.-Lsg. wird langsam verdunstet. Beim Trocknen im Wasserbad erhält man einen festen, bei tierischen Fetten schön strahlh. krystallinischen Rückstand, der das Cholesterin, resp. Phytosterin enthält, u. aus dem diese Körper durch Umkrystallisieren aus absolutem A. rein erhalten werden. Das Verf. erfordert 2—3 Stdn. Arbeit.

C. Die Krystallformen von Cholesterin u. Phytosterin.

c. *Die Krystallformen des Cholesterins.* Die Mehrzahl aller Cholesterinkrystalle bestand aus dünnen Tafeln von rhombischem Umriss. Manche Krystalle zeigen jedoch nicht den Habitus von „rhombischen Tafeln“; vielfach wurden auch die von SALKOWSKI beobachteten „einspringenden Winkel“ bemerkt. MÜGGE fand am Cholesterin aus Gallensteinen u. a. folgende Merkmale: starke Doppelbrechung, Spaltbarkeit parallel der Tafelfläche, Kryställchen sehr weich und leicht verbiegbare. Die meisten Blättchen löschen infolge von Überlagerung in nicht paralleler Stellung bei keiner Stellung gut aus. Die Blättchen zeigen meist viele nicht ganz geradlinige kurze Sprünge, die nicht von der Spaltbarkeit herzurühren scheinen. Wahrscheinlich sind die Krystalle triklin.

b. *Die Krystallformen des Phytosterins.* Bei den ersten Krystallisationsverss. erhielt Vf. meist feine Nadeln, je öfter dieselben aber umkrystallisiert wurden, desto größer erscheinen sie ausgebildet u. desto mannigfaltiger wurde die Ausbildung. In der Regel bildeten sich später breite 6-seitige Tafeln, zuweilen jedoch auch Formen, die den Cholesterinkrystallen ähnlich waren. Für die makroskopische Beurteilung sind daher gerade die ersten Krystallisationen besonders charakteristisch. Unterm Mikroskop erkennt man jedoch auch bei zusammenhängenden Phytosterinblättchen der späteren Krystallisationen an der Begrenzung der einzelnen Teilchen und namentlich an der Lage der Auslöschungsrichtungen zum Krystallumriss meist sofort das Phytosterin. Im Zweifelsfalle wäre vor allem F. zu bestimmen. Nach MÜGGE zeigt Phytosterin erheblich schwächere Doppelbrechung als Cholesterin; die Krystalle sind meist streifig parallel c; Absonderung (faseriger Bruch?) meist senkrecht dazu. c halbiert den stumpfen $\angle$ von 108° . Phytosterin krystallisiert wahrscheinlich monoklin.

c. *Krystallform von Cholesterin und Phytosterin in Gemischen.* Beide Körper krystallisieren nicht getrennt, sondern es bilden sich entgegen den Angaben SALKOWSKI's stets einerlei Krystalle. Mischungen gleicher Tle. von beiden Krystallen in der gleichen, oder, doch bis auf die Differenz in den Winkeln, so gut wie gleichen Form, wie das Phytosterin. Wartet Cholesterin erheblich vor, so krystallisiert das Gemisch weder wie Cholesterin, noch wie Phytosterin, aber so eigenartig, daß das Gemisch deutlich als solches erkannt wird. Bei sehr langsamem Krystallisieren aus verd. Leg. erhält man in diesem Falle große, dünne Tafeln, die am Rande fast ausschließlich aus beiden Nadelchen bestehen, die vor einander sitzen u. so einem ausgezogenen Fernrohr nicht unähnlich sehen. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898. 21—49. Jan. Münster i. W. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

A. Chauveau, *Vergleichung des wärme- und kraftherzeugenden Vermögens der einfachen Nährstoffe mit ihrem Nährvermögen.* Es besteht ein großer Unterschied zwischen der isoenergetischen und isotrophischen Gewichten des Zuckers und Fettes bei dem arbeitenden Individuum. Die isotrophischen Gewichte sind mit den isoglykogenen zu identifizieren. Als Maßstab für das Nährvermögen eines Stoffes wird gewöhnlich seine Verbrennungswärme genommen. So wird dem Fette ein größerer Wert für die Arbeitsleistung zugesprochen als dem Zucker. Dies ist falsch, da das Fett nicht als Arbeitsmaterial vom Muskel verwendet, sondern vorher in Zucker übergeführt wird. Bei dieser Umwandlung muß ein Tl. der potentiellen Energie des Fettes verbraucht werden. Tatsächlich ergeben die Verss. am arbeitenden Hunde, daß der Nährwert des Fettes für die Kraftleistung nicht 2,373, wie nach der Verbrennungswärme zu erwarten wäre, sondern nur 1,52 — Rohrzucker = 1 gesetzt — ist. 1,52 g Rohrzucker können aber durch Umwandlung von 1 g Fett im Tierkörper entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1070—78. [20/12.* 1897.]) SIEGFRIED.

Otto Krummacher, *Wie beeinflusst die Verteilung der Nahrung auf mehrere*

Mahlzeiten die Eiweißzersetzung. Um einen Unterschied im Eiweißzerfall möglichst hervortreten zu lassen, wurden abundante Eiweißmengen verfüttert, weil nur so eine deutliche Vermehrung des Eiweißzerfalles eintreten konnte. Die Verss. am Hunde zeigen, daß eine Verteilung des Futters auf mehrere Mahlzeiten die Eiweißzersetzung etwas herabsetzt. (Z. Biolog. 35. 481—505. München. Physiologisches Institut der tierärztlichen Hochschule.)
SIEGFRIED.

Henry F. Hewes, *Chemische Analyse des Mageninhaltes. 1. Untersuchungsverfahren für klinische Zwecke.* Der Mageninhalt enthält im Anfangsstadium der Verdauung ein Gemisch folgender Körper: die Elemente unverdauter Nahrungsmittel, Proteide, Albuminoide, Kohlehydrate, Fette, mineralische u. organische Salze, Extraktivstoffe; ferner Säureproteide und saure Salze, die Prodd. der Verb. der abgeschiedenen HCl mit den Proteiden und Mineralsalzen der Nahrungsmittel; weiterhin die Fermente Pepsin und Rennin u. dessen Zymogenverb.; endlich die Prodd. der Einw. von Rennin auf Casein. Die hauptsächlichsten Proteide sind die natürlichen Proteide und die Säureproteide.

Im späteren Verlauf der Verdauung finden sich außer oben genannten Stoffen, mit Ausnahme der organischen Salze, freie HCl und eine Reihe von organischen SS., die durch Einw. der HCl auf die organischen Salze der Nahrungsmittel entstanden sind. Albumosen u. Pepton sind dann die Hauptvertreter der Proteide. Bei krankhafter Magenverdauung werden die normalen Verhältnisse oft wesentlich verschoben; vor allem treten organische SS., wie Milchs., Butters. und Essigs., in den Vordergrund. — Bei normaler Verdauung treten folgende Umsetzungen auf: Die natürlichen Proteide werden in Albuminate, Albumosen und Peptone verwandelt; die Albuminoide sind zum Teil verdaut, zum Teil unverändert. So wird Gelatine in Gelatinopepton verwandelt, während Keratin intakt bleibt. Die Kohlehydrate werden durch den Magensaft nicht verdaut, nur der Rohrzucker wird invertiert. Eine gewisse stärkelösende Wirkung tritt nur infolge des mit dem Speichel in den Magen eingeführten Ptyalins ein, hört aber mit dem Anwachsen der S. in der Contenta auf. Unverdaut bleiben die Fette, welche nur von den Proteidhüllen befreit und dadurch zu Kügelchen vereinigt werden, wodurch sie dann für die Darmverdauung zugänglicher sind. Die Dauer der Magenverdauung, die Schnelligkeit des Auftretens freier HCl und die Sekretion der Fermente hängt von Menge und Art der eingenommenen Nahrung ab. — Der Gehalt an freier HCl schwankt von 2,2‰ bei leichter Nahrung bis 3,3‰ bei voller Nahrung, und das Maximum wird im ersten Fall nach 1 bis 1½ Stdn., im zweiten Fall nach 2—3 Stdn. erreicht. — Bei dem klinischen Verf. der Mageninhaltsunters. legt man ein Probefrühstück von bestimmter Zus. zu Grunde u. untersucht dann die Contenta nach Ablauf bestimmter Zeit. In monographischer Darst. giebt Vf. ein Bild der chemischen Untersuchungsverf. zum Nachweise und zur Bestimmung der klinisch wichtigsten Inhaltsstoffe, ohne neue Methoden in Vorschlag zu bringen. (Amer. J. Pharm. 70. 25—44. Januar. Boston. Harvard. Med.-School.)
HEFELMANN.

W. O. Atwater, C. D. Woods und F. G. Benedict, *Bericht über vorläufige Untersuchungen über die Verwandlung von Stickstoff und Kohlenstoff in Körpersubstanz beim Menschen.* Die Ernährungsverss. wurden mit vier Personen angestellt: I. u. II. bei einem Laboratoriumsdiener bei Ruhe während 54 Stdn., III. bei einem Chemiker bei Ruhe u. bei leichter geistiger Arbeit während 5 Tagen, IV. bei einem Physiker während 12 Tagen bei geistiger Arbeit, körperlicher Arbeit (Gymnastik) u. Ruhe. Die Versuchspersonen verweilten während der ganzen Versuchszeit in einem dem PETTENKOFER-VORR'schen Respirationsapp. von 2,15 × 1,22 × 1,92 m Fassungsraum bei 19—20°, bzw. bis 23° bei harter Arbeit. Die durch den App. getriebene Luftmenge betrug 50—75 l pro Minute und war künstlich von W. möglichst befreit.

Die Nahrung wurde genau nach dem Schema der Futtermittelanalyse untersucht; in den ausgeschiedenen Respirationsprodd. wurde CO_2 , in den Fäzes C, H, Protein, Fett, Kohlehydrate, Asche und im Harn N und C bestimmt. Außerdem wurde der Wärmewert der Nahrung und der Sekrete in der kalorimetrischen Bombe ermittelt. Es wurde dreimal täglich eine zusagende, stets gleich zusammengesetzte Nahrung gereicht, W. von gemessener Wärme in beliebiger, aber gemessener Menge. Vor u. nach jedem Vers. wurde Milch und Brot genossen. Die eingepumpte Luft enthielt 0,5—0,6 mg CO_2 pro Liter, die austretende im Mittel 11 mg (7,4—16,9). Selbst bei 12-tägiger Versuchsdauer wirkten so große CO_2 -Mengen nicht schädlich, die das „zulässige Maximum“ von 2 mg weit überragen. Das Gewicht der in 24 Stdn. abgegebenen CO_2 betrug bei Ruhe 850—900 g, vermehrte sich durch geistige Arbeit nicht, wurde aber durch anstrengende körperliche Arbeit auf 1360 g erhöht. — Von den vier Versuchspersonen wurden in 24 Stunden:

	resorbiert				ausgeschieden durch Respiration und Harn		
	Protein	Fett	Kohlehydrate	Cal.	N	C	Cal.
I.	136	123	290	2970	19,6	225,5	2310
II.	110	109	277	2650	18,0	231,8	2420
III.	90	69	331	2460	13,7	230,9	2505
IV. {	93	62	321	2510	a. 13,6	279,7	3085
	—	—	—	—	b*) 14,1	381,6	4325

*) Bei körperlicher Arbeit.

Hiernach wurden im Körper bei I. Protein, wie auch Fett angesetzt. II. und III. waren fast im Gleichgewicht, IV. war fast im N-Gleichgewicht, dagegen hatte IV. stets einen Verlust an Fett, der bei anstrengender körperlicher Arbeit 148 g pro Tag betrug. — Betreffs der Untersuchungsmethodik stellen Vff. folgende Leitsätze auf:

1. Die Ernährungsverss. müssen eine längere Zeit als 24 Stdn., wie bisher üblich, fort dauern.

2. Sämtliche eingenommenen und ausgeschiedenen Stoffe müssen analysiert werden; angenommene Durchschnittswerte genügen nicht.

3. Es sind möglichst sämtliche Elemente in den eingenommenen u. abgegebenen Stoffen zu bestimmen.

4. Die Bestimmung der Wärmewerte mit der kalorimetrischen Bombe gewährt hinreichende Genauigkeit für die Messung des Wärmewertes der eingenommenen u. ausgeschiedenen Stoffe auch bei längerer Versuchszeit. (Bull. Nr. 44. U. S. Dept. of Agric. Washington 1897; Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1898. 61—62. Januar. Ref. SOLLIED.)

HEFELMANN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Anton Proskowetz, Zur Frage der Abfallwasserreinigung. Über das von PROSKOWETZ in der Zuckertabrik Sokolnitz (Mähren) eingeführte Reinigungsverfahren u. dessen Effekt haben STROHMER u. STIFT (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 25. Hft. 2; C. 96. II. 217) berichtet. Vf. schildert nun, in welcher Weise sich sein Reinigungsverfahren unter den verschiedenen lokalen Verhältnissen wird modifizieren lassen. Das Verf. besteht darin, daß die Abwässer zunächst durch einen geringen Kalkzusatz in Erdgruben gründlich sedimentiert werden, daß sie dann auf ein hochdrainiertes Feld, auf welchem die atmosphärische Luft in die Drainagestränge frei eintreten kann und die Zers. der org. Substanz einleitet, gebracht werden. Die Kohlens. der Luft soll den Kalkgehalt des W. neutralisieren, oder es soll das bereits neutral ge-

wordene W. die org. Substanz des Abfallw. in dem Sinne der Selbstbildung von Kohlens., resp. Nitrifikation N-haltiger Substanz zersetzen. Dieser vom Vf. hier angestrebte Prozess soll rasch verlaufen, was auf kleiner vorhandener Fläche angestrebt werden muß. Aus dieser Drainage gelangt das W. auf ein zweites mit doppelter Drainage versehenes Rieselfeld, d. h. die Drainröhren liegen im Boden unter einander, 1 u. 1,5 m unter der Erdoberfläche. Hier soll das W. unter Luftabschluß in der Erde längere Zeit stagnieren und faulen, so daß die „Verwesungsprodd.“ durch einen nochmaligen Kalkzusatz, je nach dem Grade der stattgehabten Fäulnis fast der ganzen Menge nach ausgeschieden werden können.

An Zeichnungen zeigt Vf., wie sich derartige Anlagen praktisch werden ausführen lassen, besonders dort, wo gewisse Terrainschwierigkeiten obwalten, und wo nicht genug Gefälle vorhanden ist, um mit dem W. alle jene Bewegungen vorzunehmen, die zur Reinigung notwendig sind. Die von STROHMER u. STIFT und von anderer Seite, auch vom Unterzeichneten — der die Anlage in Sokolnitz besichtigt hat —, ausgeführten Analysen zeigen in der That, daß der Reinigungseffekt des hier in Rede stehenden Verf. ein sehr guter ist; es werden weit über 90% der durch Chamäleon oxydierbaren, organ. Stoffe entfernt, ferner fast 90—95% des gesamten Stickstoffes. In Sokolnitz werden die nach PROSKOWETZ gereinigten Abwässer wieder in den Betrieb zurückgeführt. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 26. 1045—53. Wien.)

PROSKAUER.

Julius Wolfmann, Zur Abwässerreinigung. Vf. teilt die Resultate mehrerer Analysen ungereinigter und gereinigter Abwässer einer Strontianraffinerie mit, sowie die vorgenommenen mkr. Prüfungen solcher Abwässer. Nach dem von LIESENBERG angegebenen Verf. der Reinigung resultiert nach Vf. ein W., „wie es kaum besser durch irgend eine andere der vielen vorgeschlagenen oder angewandten chemischen Reinigungsmethoden erzielt werden kann.“ Während man heute in den meisten nach LIESENBERG reinigenden Fabriken fast sämtliche der abgehenden W. der Reinigung unterwirft, würde es sich nach Vf. empfehlen, nur die schlechtesten Abwässer in der gedachten Art zu reinigen und die anderen nur über Gradierwerke gehen zu lassen. Durch das LIESENBERG'sche Verf. wird erzielt, daß in den Flusläufen erst nach längerer Zeit eine lebhaftere Entw. von Organismen beginnt. Jedoch ist der N-Gehalt der gereinigten Abwässer nicht vermindert und kann daher die Ursache der späteren Entw. von Organismen (wohl der „stinkenden Fäulnis“?) bilden.

Vf. sucht diesen letzteren Übelstand möglichst dadurch zu beseitigen, daß er im Abwasser einen bedeutenderen Nd. von Calciumsulfat u. -phosphat erzeugt, wosu er Superphosphat benutzt. Dieses wird im Abwasser nach LIESENBERG verteilt u. mit Kalkmilch gefällt. Der so erzeugte Schlamm ist als Düngemittel wertvoller, als der bloß nach LIESENBERG erhaltene, u. auch der N-Gehalt des abgehenden W. geringer. Als Nachteile seines Verf. hebt Vf. die bedeutenderen Kosten und die unliebsamen, nachträglich stattfindenden krystallinischen Ablagerungen von CaSO_4 aus dem gereinigten, in die Flusläufe eingetretenen Abwasser hervor. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 26. 1054—61.)

PROSKAUER.

M. Mansfeld, Untersuchung diätetischer Präparate. Brand's Essence of Beef enthielt 89,14% W., 1,37% Asche, 0,06% Fett, 9,42% N-Substanz. — Fleischwürstback 4,94% W., 4,81% Asche; 29,09% Fett, 36,41% N-Substanz, 5,28% l. Kohlehydrate (Zucker), 19,35% unl. Kohlehydrate (Stärke), 0,12% Cellulose. (Z. Österr. Apoth.-V. 35. 637; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 12. 348. Ref. K. WINDISCH.)

PROSKAUER.

Präparate zum Eierersatz. Die Präparate sollen den frischen Eiern völlig gleichwertig sein: ein Packet zu 8 Pfennig soll nach der Anpreisung den Wert von 12 Eiern besitzen. Drei Proben ergaben:

	A.	B.	C.
N-Substanz	16,94	18,72	48,15
Fett	3,43	3,40	40,56
Wasser	6,71	7,01	5,95
Stärke, Salze u. Farbstoffe .	72,92	70,87	5,34.

Eine andere Probe enthielt 29,8% Zucker. Probe C. kommt in ihrer Zus. getrockneten Eiern nahe. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 11. 310; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 12. 352. Ref. K. WINDISCH.) PROSKAUER.

Hucho, Die Milch einer Ziege während einer Laktation. Die Unterss. wurden an der Milch einer dreijährigen Sahnenziege vorgenommen. Die Grenzwerte der wöchentlichen Durchschnittswerte waren für die einzelnen Stoffe die folgenden: D. 1,0284—1,0338, Trockensubstanz 10,36—14,38, Fett 2,50—5,10, Protein 2,25 bis 3,89, Milchezucker 3,76—5,46, Asche 0,72—0,98%. Die Zahl der Fettkügelchen in 1 l schwankte je nach Fettgehalt u. Laktationszeit zwischen rund 3—4000 Milliarden; es überwogen bei weitem die kleinen bis zu 3 μ , über 4,5 μ große Fettkügelchen wurden nicht wahrgenommen.

Die *Colostrummilch* in den ersten vier Tagen hatte eine D. 1,0341, Trockensubstanz 18,33, Fett 6,45, Protein 3,95, Milchezucker 5,69 und Asche 0,87%. (Deutsche Molkereiztg. 11. 617; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 12. 357. Ref. WITTMANN.) PROSKAUER.

E. Bergstrand, Zusammensetzung einiger Sorten Dauermilch. Probe I. war keimfreie Milch, II. keimfreier, besonders dicker Rahm, III. keimfreier, gewöhnlicher Rahm, I.—III. ohne jeden Zusatz von „The Dahl Milk Comp.“ in Strömsö (Norwegen), IV. mit Rohrzucker eingedickte Milch der „Anglo Swiss Condensed Milk Comp.“ in Hamar und Sandesund, V. und VI. ohne Zuckerzusatz eingedickte Milch der „Norwegian Milk Condensing Comp.“ in Christiania.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Wasser	85,16	47,23	68,48	17,44	59,26	61,92
Fett	5,05	49,19	28,80	7,10	9,30	11,87
Käsestoff	9,11	3,22	2,08	21,30	29,33	9,64
Milchezucker						14,45
Rohrzucker	—	—	—	52,74	—	—
Asche	0,68	0,26	0,64	1,42	2,11	2,12

(Berl. Molkereiztg. 1897. 392; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 12. 362. Ref. G. WITTMANN.) PROSKAUER.

Guozdenovic, Dalmatinisches Olivenöl. Vf. untersuchte 60 Proben Olivenöl aus den verschiedensten Produktionsorten Dalmatiens, wobei er folgende Maxima und Minima erhielt:

D.	Verseifungszahl	Jodzahl
0,915—0,917	187,1—195,8	80,7—91,5
Refraktionszahlen		
mit ZEISS bei 50°	nach AMAGAT und JEAN	
61,7—64,1	+1,5—4,0.	

Die am meisten verbreitete Varietät Setinize lieferte ein Öl mit der Jodzahl 92,5. Für dalmatinische Olivenöle nimmt Vf. demnach als Jodzahl im Maximum 92 an. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 1897. 181; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 12. 369—70. Ref. A. HASTERLIK.) PROSKAUER.

A. J. Ferreira da Silva, *Über die Olivenöle von Douro*. Nach E. MILLIAU (Mon. scient. [4] 2. 367; C. 88. 1251) kann die Unters. der Olivenöle auf Verfälschung mit Sesamöl mittels der BAUDOUIN'schen Rk. zu Irrtümern Veranlassung geben. Vf. fand, daß die meisten Proben von Olivenölen aus der Provinz Douro sich dem BAUDOUIN'schen Reagens gegenüber verhalten, wie diejenigen von Algier und Tunis. Folgende Tabelle enthält die Analysen von zwei Proben Olivenöl. Nr. 1 ist aus quinta do Cachão, Nr. 2 aus quinta do Castellinho.

	Nr. 1	Nr. 2
D ¹⁵	0,917	0,917
Thermisches Aräometer von PINCHON { Aräometer	22	21
Thermometer	21	21
Jodzahl	83,3	86,1
Schwefelsäureverseifung { absolut	36	36
relativ	87	87
Freie Fettsäuren, Prozente	0,99	1,04

Die Öle sind goldgelb, klar, von angenehmem Geschmack und fast geruchlos. Die mit den wasserfreien Fetts. angestellten Verss. ergeben keine Rotfärbung. Die von MILLIAU erhaltenen Resultate werden dadurch also bestätigt. Nimmt man anstatt des Gemisches von Zucker und HCl ein Gemisch von HCl mit Pyrogallol, wie es von TOCHES vorgeschlagen wurde, so zeigen obige Öle keine anormale Rk. Man erhält die gelbe Farbe reiner Öle, mag man mit den Ölen selbst oder mit den durch Verseifung gewonnenen Fetts. operieren. Das Reagens von TOCHES scheint also zum Nachweis von Sesamöl in Olivenöl sicherer zu sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 88—90. 20/1. Porto. Städtisches Lab.)

Hesse.

B. Niederstadt, *Die im Handel vorkommenden Kardamomarten*. Ausser dem Malabar- und Ceylonkardamom, beide von Eletharia Cardamomum, kommen noch eine Reihe anderer Sorten in den Handel, von denen der dem Malabarkardamom ähnliche „wilde oder Bastardkardamom“ von Ammonum anthioïdes zuweilen zur Verfälschung des echten Kardamoms verwendet wird. Die Fälschung wird meist schon am unangenehmen Geruch u. Geschmack erkannt. Analysen von echtem (I.) und Bastardkardamom (II.) ergaben:

	Wasser	Ätherextrakt	Asche und Schmutz	Stärke und Zucker	Cellulose, N-Subst. u. Extraktivstoffe
I.	15,25%	5.1 %	6,55%	28,84%	44,26%
II.	15,50 „	4.04 „	7,50 „	24,00 „	48,96 „

Das äther. Öl des Bestardkardamoms besitzt einen campherartigen Geruch und Geschmack u. hinterläßt auf der Zunge ein kratzendes Gefühl. II. ist grau, I. gelblichweiß durch Bleichen mit SO₂. (69. Vers. D. Naturforscher; Chem.-Ztg. 21. 831; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 12. 376—77. Ref. H. RÖTTGER.)

PROSK.

Giulio Morpurgo, *Notizen über die künstliche Färbung des Kaffees und die Mittel zu ihrer Entdeckung*. Der Kaffee wird häufig, um ihm ein besseres Aussehen zu geben, gefärbt. Zu diesem Zweck wird derselbe mit W., eventuell unter Zusatz

von antiseptischen Mitteln, befeuchtet u. dann rasch mit mechanischen Vorrichtungen (Sägemehl) getrocknet. Dem trockenen Kaffee werden alsdann die Farben durch Rotation mit den Farbstoffen aufgerieben. Als färbende Substanzen kommen nach Vf. zur Verwendung: Graphit, Lindenkohle, Beinschwarz, Ruß, Ultramarin, Mischungen von Blau und Grün, Malachitgrünlacke, Berlinerblau, Eisentannat, Anilinfarbenlacke, Bleichromat, gelber Ocker, Calciumcarbonat und Talcum. Die gefärbten Kaffees werden alsdann mit Harzen oder Wachsarten glänzend gemacht. Vf. empfiehlt, 50 g des Kaffees, welcher verdächtig erscheint, ungemahlen $\frac{1}{2}$ Stunde mit A. unter Rückfluß zu kochen, dann den A. h. abzugießen und abermals den Kaffee mit schwach alkal. A. auszukochen und wiederum abzugießen. In den ersten Auszug gehen die Wachsarten und die weniger fest anhängenden, in den zweiten Auszug die fester anhängenden Farben. Man läßt beide Auszüge sedimentieren und untersucht die Sedimente mikrochemisch. Der vom Sediment des ersten Auszuges abgegossene A. dient zum Nachweis des Wachses, welches durch W. aus der alkoh. Lsg. ausgefällt wird u. unverseifbar ist. Die Anilinfarbenlacke erkennt man u. Mikr. an Schnitten von der Epidermis der Bohnen, da sie durch den A. gel. und auf der Oberfläche des Präparates verbreitet werden. Da die Sedimente der Alkoholauszüge Pflanzenteile enthalten, können sie trocken mit Chlf. behandelt werden, wodurch mechanisch die leichteren Pflanzenteile von den schweren Farbstoffen getrennt werden. In den Sedimenten bleiben u. Mikr. die schwarzen Teile, die aus Graphit u. KOH bestehen, u. die weißen Talcumteile indifferent gegen Alkalien u. SS., ebenso die blauen Smalten. CaCO_3 wird an den Gasblasen beim Behandeln mit SS., Berlinerblau durch die Behandlung mit KOH, basische Kupfercarbonate durch die Lösungsfarben in KOH und SS., Eisenoxyd durch seine Lsg. in SS. und Fällung durch Alkalien erkannt. Ocker l. sich u. Mikr. gelb in HCl und wird durch H_2S nicht verändert, Bleichromat l. sich dagegen mit grünlicher Farbe und giebt mit H_2S braune Färbung u. später braunen Nd. (L'Orosi 20. 397—403. [Dez. 1897].) FROMM.

Analytische Chemie.

D. Sidersky, Richtigstellung der Saccharimeterskalen. Drei Fragen sind zu beantworten: 1. Ist die Skala normal? Beträgt der Winkel zwischen den Punkten O u. 100° genau $21^\circ 40'$ für die französischen u. $34^\circ 24'$ für die deutschen Skalen? — 2. Ist die Skala normal geteilt? — 3. Sind die vier Flächen der Quarzkeile völlig eben? — Zu 1. Bei den App. mit monochromatischem Licht ist stets eine Kreisgradteilung vorhanden, so daß die polarimetrischen Fixpunkte O u. 100 direkt mit dem O-Punkt und $21^\circ 40'$ bei den französischen App. verglichen werden können. Bei App. mit weißem Licht kann die Prüfung nur mittels entsprechender Normalquarzplatten geschehen. — Zu 2. Diese Prüfung läßt sich mit Hilfe des Nonius leicht ausführen. — Zu 3. Bei französischen App. löst man 16,29 g reine Saccharose zu 100 ccm, entnimmt mittels Pipetten je 50 ccm und 25 ccm und füllt diese auf je 100 ccm auf. Man hat alsdann drei Verdünnungen, deren Polarisationen sich wie 3:2:1 verhalten müssen. (Rev. Chim. anal. appl. 6. 4—6. Jan.) HEFELMANN.

Wm. Mc. D. Mackey u. James Miller, Notiz über die Prüfung von Abwässern und verunreinigten Wässern. Es wurden vergleichende Bestimmungen des Albuminoidammoniaks in Abwässern nach der Methode von WANKLYN und des Stickstoffs nach KJELDAHL gemacht. Der nach KJELDAHL gefundene Stickstoffgehalt ist immer weit größer als der aus dem Albuminoidammoniak berechnete. Die WANKLYN'sche Methode ist daher für die Untersuchung von Schmutzwässern u. Fabrikwässern nicht anwendbar. (J. Soc. Chem. Ind. 16. 995. 31/12. Yorkshire Section. [29/12.*] 1897.) BODLÄNDER.

A. Florence, Die Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser. Der App. (Fig. 36) soll besser wie die bisher gebräuchlichen sein u. ermöglicht ein schnelles Arbeiten. Letzteres ist wichtig, da die Bakterien durch ihre Lebensthätigkeit CO_2 an Stelle von O setzen würden. — Der mit der Wasserprobe gefüllte Rundkolben *B* wird sogleich mit einem Gummistopfen verschlossen, durch dessen einfache Bohrung ein Dreiweghahn *R* führt. Mittels des letzteren wird *B* entweder mit einer durch Hahn *R'* abschließbaren graduirten Bürette oder durch einen Gummischlauch mit dem Glaszylinder *M* verbunden, welcher mit Hg gefüllt ist. Zur Ausführung der Bestimmung wird durch Heben von *M* die Bürette, deren Hahn offen ist, mit Hg angefüllt u. Hahn *R'* geschlossen. Dann senkt man *M* wieder, wodurch in der Bürette ein Vakuum entsteht. Durch Drehung von *R* wird nun die Verb. von Bürette und *M* aufgehoben und dafür Bürette mit *B* verbunden. Als bald beginnt der gel. O zu entweichen, was durch gelindes Erwärmen beschleunigt wird. Wenn keine Gasblasen mehr aufsteigen, wird die Bürette wieder mit *M* verbunden, das Hg in beiden Gefäßen auf dasselbe Niveau gebracht und das erhaltene Gasvolum abgelesen. Die Menge der in dem Gasvolum enthaltenen CO_2 wird durch Zusatz von etwas Kalilauge, die des O durch Absorption mittels Pyrogallol ermittelt u. unter Berücksichtigung der Temperatur, des Barometerstandes und der Wasserdampfension korrigiert. (Rép. de Pharm. 1897. 385; Pharm. Centr.-H. 39. 28. 13/1.)

HESSE.

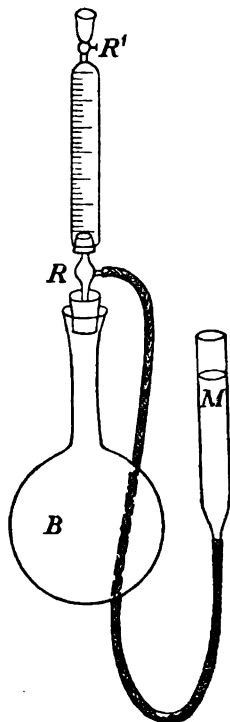


Fig. 36.

S. F. und H. B. Peckham, Über den Schwefelgehalt der Bitumenarten. Die Vf. schließen sich den Einwänden an, welche gegen die Anschauungen von ENDEMANN (J. Soc. Chem. Ind. 16. 121; C. 97. II. 781) schon in der Diskussion von RICHARDSON erhoben worden sind. Insbesondere ist zu bemängeln, daß ENDEMANN den Schwefel nur als zufällige unwesentliche Beimengung des Asphalts ansieht. Schwefel, spielt nach Ansicht der Vf. eine sehr wesentliche Rolle bei der B. der Asphalte. Er entzieht den Substanzen Wasserstoff, u. zwar thut das nicht nur freier Schwefel sondern auch Sulfateschwefel, der in die M. geraten u. durch sie zu Sulfid reduziert ist. — Zur Bestimmung des Schwefels im Asphalt wenden die Vf. nach mannigfachen ergebnislosen Vers. mit anderen Methoden die folgende an. 2 g Bitumen werden in einem Mörser innig mit 16 g trockenem Natriumcarbonat u. 16 g Kaliumnitrat gemischt, u. das Gemisch wird in kleinen Mengen in einen rotglühenden Platintiegel eingetragen. Nach der Verbrennung der organischen Substanz und dem Schmelzen der M. wird in W. gelöst und der Schwefel wie gewöhnlich als Bariumsulfat bestimmt. — Es wurde vom Vf. ein sehr schwefelreicher Asphalt, der Turrellit von Uvalde County in Texas untersucht. Es wurden die Mengen bestimmt, die nach einander von PAe., Terpentinöl, Chlf. und verd. Salzs. gelöst werden. Der Schwefelgehalt beträgt 1,13%, wovon 0,138% im Glührückstande (1,432%) enthalten sind. Sauerstoff scheint in dem Asphalt nicht vorhanden zu sein. (J. Soc. Chem. Ind. 16. 996—1004. 31/12. New-York Section. [19/11.*] 1897.)

BODLÄNDER.

Federico Martinotti, *Über ein Verfahren zur Unterscheidung der Knochenphosphate von den Mineralphosphaten*. Knochenphosphate werden zuweilen mit Mineralphosphaten verfälscht. Zur Entdeckung solcher Verfälschungen verwertet Vf. eine Beobachtung, daß der Rückstand der Lsg. der betreffenden Phosphate in konz. H_2SO_4 bei den Mineralphosphaten viel größer ist als bei den Knochenphosphaten. Solche Beobachtungen wurden beim Auflösen zum Zwecke von Kjeldahlbestimmungen gemacht. Bei näherer Unters. findet Vf. es vorteilhaft, die zu analysierenden Prodd. in HNO_3 zu l. und dann unter Zusatz von HCl abzdampfen, um den Rückstand, der meistens aus SiO_2 besteht, zu gewinnen. Phosphate und Perphosphate aus Knochen können also von den mineralischen Phosphaten und Perphosphaten durch einen SiO_2 -Gehalt unterschieden werden. Phosphate und Perphosphate aus Knochen, die mehr als 1%, resp. 0,8% Siliciumdioxid enthalten, können als verfälscht mit Mineralphosphaten angesehen werden. (Staz. sperim. agric. ital. 30. 663—66. [18/8.] 1897. Turin. R. Staz. Agr.) FROMM.

E. Harbeck und G. Lunge, *Notiz über einige Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen*. Vff. haben einige der wichtigsten Methoden zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen einer vergleichenden kritischen Unters. unterzogen u. kommen zu folgenden Resultaten: Die Chlormethode von WÖHLER, nach welcher das Eisen im Chlorstrome verflüchtigt und der zurückbleibende Kohlenstoff im Sauerstoffstrom verbrannt und als CO , gewogen wird, ist sehr genau, wenn auch in Apparatur und Ausführung umständlich. Sie giebt übereinstimmende Resultate mit der von CORLEIS angegebenen Methode, welche als Leitmethode vom Verein deutscher Eisenhüttenleute angenommen worden ist. (Kombinierte direkte Verbrennung des Eisens und Kohlenstoffes mit Chrom-Schwefels. und Luftsauerstoff.) Dieselbe erfordert einen viel einfacheren App. und lange nicht soviel Zeit, wie die Chlormethode, steht aber in diesen beiden Richtungen der Methode von LUNGE und MARCHLEWSKI noch erheblich nach. Letztere, auf der Abscheidung des Kohlenstoffes durch Kupfersulfat, Verbrennung mit Chrom-Schwefels. und volumetrischer Messung der CO , beruhend, giebt im Vergleich mit der Methode von CORLEIS etwas zu niedrige Werte infolge der Verflüchtigung von Kohlenwasserstoffen beim Auflösen des Eisens. Handelt es sich um die Kohlenstoffbest. im Stahl, so wird das Resultat verbessert, falls man statt Kupfersulfat Kupferammoniumchlorid verwendet. Bei Roheisen ist der durch diese Modifikation erzielte Gewinn zu gering, um in Betracht zu kommen. — Die Kupferammoniumchloridmethode (Verbrennung des abgeschiedenen Cu in Sauerstoff oder Chromschwefels. und Wägung der gebildeten CO_2) erfordert mehr Zeit und ist umständlicher als die Methode von LUNGE und MARCHLEWSKI, und die Analysenresultate sind nur ganz unbedeutend genauer als bei der letzteren. Für ganz genaue Kontrollanalysen ist die Methode von CORLEIS am meisten zu empfehlen. Für die Betriebsanalysen empfiehlt sich am meisten die Methode von LUNGE und MARCHLEWSKI, welche am schnellsten und bequemsten ist; sie involviert allerdings einen konstanten Verlust von nahezu 0,03% C. (Z. anorg. Ch. 16. 67—75. 18/1. [5/11. 1897.] Zürich. Polytechn.) MEYER.

W. W. Andrews, *Die Gipstafelmethode in der Lötrohranalyse*. Es werden neue Anwendungen der von HAANEL entdeckten von dem Vf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 849; C. 96. II. 1006) weiter ausgearbeiteten Methode der Lötrohranalyse unter Benutzung von Gipstafeln als Substanzträger beschrieben. Insbesondere lassen sich die Gipstafeln als unverbrennliche Filter benutzen, da auf ihnen feinste Ndd. zurückgehalten werden, die dann weiter mit Reagenzien charakteristische Farben geben. Ein solcher Nd. entsteht z. B. in der Lsg. eines Bleisalzes durch jodhaltige Rhodankaliumlg.; er bleibt als hellgelber Fleck, wenn man die Fl. auf die Gipstafel tropfen läßt. Gold wird von der Jodlg. leicht gelöst, und die Lsg. hinterläßt auf

der Gipstafel einen gelbroten Fleck; in den verd. Legg. kann man das Gold quantitativ aus der Anzahl der Tropfen bestimmen, die nötig sind, um den deutlich erkennbaren Nd. zu geben. Auch Platin, Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel geben charakteristische Flecken, befeuchtet man sie mit Jodlsg. und erhitzt, so wird der von Nickel herrührende Fleck im Mittelpunkt schwarz, während Kobalt einen schwarzen Ring mit hellem Mittelpunkt hinterläßt. Durch Kaliumkadmiumcyanid kann man Schwefel auch in Ggw. von Selen oder Tellur leicht entdecken. Andererseits kann man Kadmium auch neben der 200-fachen Menge Zink durch die B. des in der Hitze scharlachroten Kadmiumsulfids nachweisen, wenn man Kaliumrhodanid zu einer Leg. eines Kadmiumsalzes setzt, die Leg. auf die Gipstafel tropfen läßt u. den Fleck erhitzt. Zink, nicht aber Aluminium, läßt sich leicht durch Kobaltsolution nachweisen. Phenole mit Ausnahme der Pikrinsäure geben mit Metaphosphorsäure und Schwefelsäure gelbrote umrandete Flecken. (British Association [Section B]. Toronto Meeting. 1897; Chem. News 77. 15—16. 14/1.)
BODLÄNDER.

Fr. S. Havens, *Trennung von Aluminium und Beryllium durch Salzsäure*. Im Anschluß an die früher mitgeteilte Methode zur Trennung von Aluminium u. Eisen mittels Salzsäure u. Äther (Z. anorg. Ch. 13. 435; C. 97. I. 263) teilt Vf. eine auf demselben Prinzip beruhende Methode zur Trennung von Aluminium und Beryllium mit. Legg. von reinem Aluminium- und Berylliumchlorid wurden mit dem gleichen Vol. einer Mischung von gleichen Teilen starker HCl und Ä. versetzt und das Ganze bei etwa 15° mit gasförmiger HCl gesättigt. Darauf fügte man ein dem Volum der ursprünglichen Chloridlegg. gleiches Vol. Ä. zu u. sättigte wiederum mit HCl. Das Aluminiumchlorid scheidet sich hierbei quantitativ in kristallinischer Form ab, wird im Gooch-Tiegel abgesaugt, mit einer Mischung von gleichen Tln. Salzsäure u. Ä., die mit gasförmiger HCl gesättigt ist, gewaschen u. 30 Min. bei 150° getrocknet. Der Nd. wird dann unter einer Decke von Quecksilberoxyd gegläht. Das Filtrat, welches alles Beryllium enthält, wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Behandlung mit Salpetersäure in Nitrat u. darauf folgendes Glühen in Oxyd verwandelt. Die in mehreren Versuchsreihen erhaltenen Resultate sind sehr zufriedenstellend. (Z. anorg. Ch. 16. 15—18. 18/1. [3/7. 1897.] The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) MEYER.

F. Moldenhauer, *Über Herstellung der Probemuster von Werkbleiben*. Um aus den einzelnen abgemeißelten Bleibröckchen Probeplatten zu erhalten, welche sowohl in sich, als auch untereinander gleichartig zusammengesetzt sind, empfiehlt Vf., das Blei in einem Tiegel unter einer Decke von Holzkohlenstückchen zu schmelzen, mit einem eisernen Stabe umzurühren und dann sofort Probeplättchen von 76 mm Breite, 150 mm Länge und 4 mm Dicke in k., schmiedeeisernen Formen zu gießen. (Chem.-Ztg. 22. 40. 19/1. Garrucha in Spanien.)
POSNER.

R. M. Caven u. Alfred Hill, *Die Bestimmung von Kupferoxydul durch titrierte Kaliumpermanganatlösung*. Man kann das durch Auflösung von Kupferoxydul in Salzsäure entstandene Kupferchlorür mit Kaliumpermanganat oxydieren. Es werden aber hierbei Fehler dadurch verursacht, daß die Chloridlsg. durch den Luftsaurestoff oxydiert wird, und daß das Permanganat verbraucht wird, indem es Salzsäure langsam zu Chlor oxydiert. Den ersten Fehler vermeiden Vf. dadurch, daß sie die Auflösung u. Titration in einem Kohlendioxydstrom vornehmen. Um die Oxydation des Chlorwasserstoffes zu verhindern, gießt man die Lsg. des Kupferoxyduls in 20—25 ccm verdünnter Salzsäure in ein Gemisch von 300 ccm luftfreiem k. W. und ca. 50 ccm einer Magnesiumsulfatlsg., die 300 g des wasserhaltigen Salzes im Liter enthält, u. titriert schnell im Kohlendioxydstrome mit Permanganat. Die Anwendung von Salzsäure und demnach auch von Magnesiumsulfat kann ganz umgangen werden, wenn man das Kupferoxydul in verd. Schwefelsäure löst, die einen Überschuß von Kaliumpermanganat

enthält. Es tritt rasch vollständige Auflösung ein. Man verdünnt mit warmem W., bis die Temperatur höchstens 50° erreicht, und titriert schnell den Überschuß des Permanganats mit Oxals. Die Methode läßt sich gut zur Bestimmung der reduzierenden Kohlehydrate verwenden. Die mit verschiedenen Zuckerarten ausgeführten Bestimmungen geben sehr gute Übereinstimmung mit den Werten, die durch Wägung des Kupferoxyduls erhalten wurden. (J. Soc. Chem. Ind. 16. 981—83. 31/12. Nottingham Section [15/12.*] 1897.)
BODLÄNDER.

J. Grossmann, *Prüfung von Indigo durch Permanganat*. Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß die direkte Bestimmung des Indigos durch Titration mit Kaliumpermanganat große Abweichungen giebt. Dagegen ist die von RAWSON vorgeschlagene Methode des Aussalzens des Farbstoffes aus der schwefelsauren Lsg. u. Titration des Nd. mit Permanganat sehr zu empfehlen, namentlich wenn sie mit der vom Vf. vorgeschlagenen Färbungsprobe vereinigt wird. (J. Soc. Chem. Ind. 16. 974—75. 31/12. Liverpool Section [3/12.*] 1897.)
BODLÄNDER.

J. Werder, *Das Refraktometer in der Wachsuntersuchung*. Vf. empfiehlt für die Unters. von Wachsarten das Refraktometer, dessen Prüfungsergebnisse einen wichtigen Beurteilungsfaktor darstellen. Man mißt am besten bei einer Temperatur von 66—72° u. reduziert die Ablesungsergebnisse auf 40°. Vf. untersuchte teils eine Anzahl notorisch echter Bienenwachssorten, teils reine oder gefälschte Proben verschiedener Provenienz u. schließlich einige der hauptsächlichsten Verfälschungsmittel des Bienenwachses. (Schluß folgt.) (Chem.-Ztg. 22. 38. 19/1. St. Gallen. Chem. Lab. d. Kantons.)
POSNER.

G. Mancuso-Lima, *Neue Methode zur Entdeckung von Verfälschungen des Citronenöls mittels Terpentinsöls*. Die von OLIVERI gegebene Methode zur Entdeckung solcher Verfälschungen hat sich nicht bewährt. Die Methode von SOLDAINI und BERTÉ, welche die Rotationswerte eines Öles vor der Dest. und dann des Destillates, sowie des Rückstandes vergleicht, giebt, wie Vf. an einigen Beispielen zeigt, zuweilen zweifelhafte Resultate. Ein Vers. des Vf., das Citral des Citronenöls mit tels Disulfid abzuschneiden u. so zu bestimmen, gelingt nicht. Dagegen erhält Vf. mit dem folgenden Verf. gute Resultate: 30—50 ccm des Öles werden mit dem gleichen Vol. einer bei 15° gesättigten Natriumdisulfidlsg. geschüttelt, bis alles Citral an Disulfid gebunden ist. Dann wird das gesamte Prod. in eine tubulierte Retorte von 1½ l Inhalt gegossen u. aus dem Ölbade im Vakuum so lange destilliert, bis in der Retorte ein weißer fester Rückstand bleibt. Das Destillat besteht aus saurem W. u. einem Öle (Terpen) und wird mittels eines Scheidetrichters in seine Bestandteile zerlegt, worauf man das Terpen trocknet (Ätzkali) und seinen Rotationswert bestimmt. War das Citronenöl rein, so beträgt die Drehung des Terpens um 8—11° mehr als die des Ausgangsöles. Sind dem Citronenöl ca. 5% Terpentinsöl zugesetzt worden, so ist die Drehung des Destillates gleich oder 2—3° höher als die des Ausgangsöles, nie aber 8—11°. Je mehr Terpentinsöl dem Citronenöl zugesetzt wird, um so niedriger wird die Drehung des Destillates. Diese Erniedrigung beträgt ungefähr 1,41° für jedes Prozent Terpentinsöl. Demnach ist ein Citronenöl dann für rein zu erklären, wenn das Terpen, welches man dadurch erhält, daß man das fragliche Öl mit dem gleichen Vol. einer bei 15° gesättigten Disulfidlsg. schüttelt und dann destilliert, um 8—10° mehr dreht als das Citronenöl selbst. (Staz. sperim. agric. ital. 30. 631—43. [Sept. 1897.] Palermo. R. Staz. Agraria.)
FROMM.

Blarez, *Nachweis von Arachisöl im Olivenöl*. 1 ccm des zu untersuchenden Öles wird mit 15 ccm 5% ig. alkoh. KOH durch 20 Min. langes Kochen verseift. Nach dem Abkühlen verwandelt sich reines Erdnufsöl hierdurch in eine feste Seife, während reines Olivenöl völlig flüssig bleibt. Gemische von beiden Ölen geben nach dem Ver-

seifen mehr oder minder groſe Mengen eines festen krystallinischen Absatzes. Dieser Absatz beträgt bei einem Gehalt von 50% Erdnufsl im Olivenöl nach 24 Stunden ca. $\frac{1}{8}$ des Gesamtvolum, bei 25% ca. $\frac{1}{16}$, bei 10% ca. $\frac{1}{32}$. Zusätze unter 5% geben nach 3—4 Tagen geringe krystallinische Abscheidungen, welche jedoch über 10° flüssig werden. (Rp. de Pharm. 1897. 446; Pharm. Centr.-H. 39. 32. 13/1.) v. SODEN.

E. H. S. Bailey und Wm. Lange, *ber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Strychnin bei der Trennung dieses Alkaloids von organischen Stoffen*. H_2SO_4 vermindert die Empfindlichkeit der $K_2Cr_2O_7$ - H_2SO_4 -Probe unter Umständen erheblich. Erhitzt man Strychnin 15 Minuten mit wenig konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade, so sinkt die Empfindlichkeit der Rk. von $\frac{25}{100000}$ auf $\frac{11}{10000}$, extrahiert man nach der H_2SO_4 -Einw. das mit KOH frei gemachte Strychnin mit Chlf., so sind mit der Dichromatprobe nur noch $\frac{2}{100}$ mg Strychnin nachzuweisen. Chlf. vermindert also die Schärfe der Farbenrk. noch mehr als H_2SO_4 . Auf diese Beobachtung ist daher bei forensisch-chemischen Unterss. Rücksicht zu nehmen. (Amer. J. Pharm. 70. 18—21. Januar. Kan Univ.)

HEFFELMANN.

M. de Molinari, *Nachweis von Olivenkernen im Pfeffer*. Man legt die Probe 24 Stdn. in 10%ige KOH-Lg. ein, nach welcher Zeit die Fragmente der Olivenkerne eine grünlichgelbe Farbe zeigen, während die Pfefferschalen ihre braune Farbe beibehalten haben. Im polarisierten Licht glänzen die Ränder der Formelemente der Olivenkerne weifs, diejenigen des Pfeffers gelb. Um die lrester der Olive aufzuhellen, mufs folgendes Verf. eingeschlagen werden: 1. Man sd. einige Gramm der Probe 2—3 Minuten in 8%ig. HCl, kühlt durch Wasserzusatz ab und giefst die Fl. ab. — 2. Der unaufgeschlossene Rückstand wird auf gleiche Weise mit einer Mischung von 8%ig. HCl und 8%ig. HNO_3 gekocht. — 3. Der Rückstand von 2. wird mit W. 2—3 Minuten aufgekocht, die Lg. durch Wasserzusatz abgekühlt und dekantiert. Nunmehr legt man den letzten Rückstand 24 Stdn. in NaOCl-Lg. ein, worauf sich die Fragmente der Olivenkerne als polygonale, an den Seiten stark verdickte Zellen ergeben, die konzentrische Schichten zeigen; das Lumen ist sehr eng, u. die Kanälchen, welche von da nach der Peripherie gehen, sind kaum sichtbar. Die Zellen sind sämtlich gegeneinander gedrückt, und man findet keine darunter, die ihre dünnen Wände beibehalten hätte; im polarisierten Licht erscheinen die Fragmente an der Peripherie glänzend weifs. — Die Pfefferteilchen unterscheiden sich folgendermafsen von denen der Olivenkerne: Ihre Wände sind weniger verdickt und zeigen keine deutlichen konzentrischen Schichten. Das Lumen ist mehr ausgebildet, u. die vom inneren Hohlraum ausgehenden Kanälchen korrespondieren an der Peripherie mit denjenigen der Nachbarzellen. Die Zellen mit verdickten Wänden sind nicht sämtlich zusammengedrückt u. zeigen sich manchmal durch dünne Membranen getrennt. Im polarisierten Licht sind die Pfefferfragmente glänzend gelb. (Rev. Chim. anal. appl. 6. 6—7. Januar.)

HEFFELMANN.

K. Komers u. A. Stift, *ber die Bestimmung der Pentosane nach der Phloroglucinmethode und Studien über die Rolle dieser Körper in der Rohzuckerfabrikation*. (Journ. Landw. 46. 35—42. — C. 97. II. 644.)

HAEFCKE.

A. Wortmann, *Die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch auf polarimetrischem Wege*. Vf. bedient sich zum Ausfällen der Eiweifsstoffe der Trichloressigsäure, die das Drehungsvermögen einer Milchzuckerlg. nicht weiter beeinflusst. 50 ccm Milch werden mit 5 ccm einer Lg. von 3 Gewichtsteilen kryst. Trichloressigs. in 1 Gewichtsteil W. versetzt, unter öfterem Schütteln $\frac{1}{2}$ Stde. stehen gelassen und sodann filtriert. Das Filtrat ist ohne weiteres zur polarimetrischen Unters. geeignet. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 1897. 16; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 12. 362. Ref. G. WITTMANN.)

PROSKAUER.

Erwin Voit, *Ein Beitrag zur Methode der Fettbestimmung. Nach Versuchen von Otto Krummacher.* Zur Extraktion der Organe mit Ä. empfiehlt es sich, dieselben vorher mit A. sorgfältig zu trocknen. Dann genügt eine 24stündige Extraktion im Soxhletapparate. Durch die von DORMEYER (PFLÜGER's Arch. 65. 90; C. 96. II. 1135) für nötig erklärte Pepsinverdauung werden nur sehr geringe Mengen weiteren Fettes gewonnen. Die Ätherauszüge, namentlich die der verdauten M., enthalten nicht nur Fette; der Ätherrückstand darf daher nicht direkt als Fett angesprochen werden. (Z. Biolog. 35. 555—82. München. Physiolog. Inst. d. tierärztlichen Hochschule.) SIEGFRIED.

K. A. Hofmann und **F. Küssert**, *Eine Methode zur maßanalytischen und gasometrischen Bestimmung von Hydroxylamin und Hydrazin.* $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ u. $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ kann man für sich oder nebeneinander, auch in Ggw. von NH_3 , bez. reduzierenden Substanzen, durch Oxydation mit verd. Schwefels. Vanadinslg., Auffangen des entwickelten N und Rücktitration der teilweise zu Vanadylsulfat reduzierten Lsg. mit KMnO_4 bestimmen. Hydroxylamin braucht 1 Atom O und entwickelt 1 Mol. N, Hydrazin braucht 2 Atome O u. entwickelt gleichfalls 1 Mol. N. Die reduzierenden Substanzen berechnet man derart, daß man von dem verbrauchten O diejenige Menge abzieht, die sich aus dem entwickelten Volum N für N_2H_4 und $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ berechnet. — Die Vanadinsäurelg. bereitet man sich durch Auflösen von käuflichem Ammoniummetavanadinat, $\text{NH}_4\cdot\text{VdO}_3$, in konz. Schwefels. unter Kühlung (5:50) u. Verdünnen mit W.; Vff. haben mit gleichem Erfolge Lsgg. von 12,27 g u. 6,48 g Salz im Liter verwendet. Die zu analysierende Substanz wird in verd. Schwefels. gel., die Entw. von N beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur u. ist beim gelinden Anwärmen auf 60° in wenigen Minuten beendet; von der Vd-Lsg. läßt man so viel langsam zufließen, daß auch beim schließlichen Erwärmen Grünfärbung bestehen bleibt; zum Zurücktitrieren verd. man die Fl. so weit mit W., daß sie nur noch hellbläulich grün erscheint, u. giebt dann so lange KMnO_4 hinzu, bis die Farbe der Lsg. durch Bläsigelb in Rosa umgeschlagen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 64—67. 24/1. [7/1.] Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

E. Harbeck und **G. Lunge**, *Quantitative Scheidung von Äthylen und Benzoldampf.* Die vorliegende Arbeit wurde einerseits unternommen, um den Gehalt der sogenannten „schweren Kohlenwasserstoffe“ im Leuchtgase an den in Bezug auf Leuchtkraft sehr verschiedenwertigen Hauptbestandteilen Äthylen und Benzol genau bestimmen zu können, andererseits im Hinblick auf die zu großer technischer Wichtigkeit gelangte Benzolextraktion aus Koksofengasen. Die von den Vff. ausgearbeitete neue Methode beruht auf der Addition von Wasserstoff zum Äthylen unter dem Einflusse von Platinmohr und Messung der durch diese Rk. bedingten Gaskontraktion. — Die Verss. wurden in dem Apparate von DREHSCHMIDT ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Meßröhre dieses Apparates mittels des Dreiweghahnes *h* (s. Fig. 37) und das Ansatzrohr *n*, mit einem U-Rohr verbunden, welches mit Platinmohrasbest beschickt war u. behufs Erhitzung in ein mit W. oder Kupferspänen gefülltes Becherglas eingesenkt werden konnte. Das Ansatzrohr *n*, kommunizierte mit einem Wasserstoffapparat. Hahn *s* diente zur Regulierung des Wasserstoffstromes beim Überleiten über das Platin. Die Gasmenge wurden in der kalibrierten Meßröhre abgemessen und dann behufs Vornahme der notwendigen Absorptionen, d. h. zur Entfernung des Sauerstoffes oder zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an schweren KW-stoffen (Äthylen + Benzol) durch *n*, hindurch in die Absorptionskugelpipetten gedrückt. Die Verbb. der Glasröhren wurden mittels durchbohrter, mit Kopallack überzogener Kautschukstopfen hergestellt, da Schläuche bei Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit nicht gasdicht halten. — Zunächst wurde sehr sorgfältig das Verhalten der einzelnen in Frage kommenden Gase, sodann ihr Zusammenwirken auf die Platin-

mohrkapillare studiert. 1. Verhalten des Wasserstoffes zu Platinmohr. Der Platinmohr nimmt Wasserstoff auf und muß zunächst mit diesem gesättigt werden. Das Verhältnis zwischen Absorption des Wasserstoffes und Wiederabgabe beim Erhitzen wird genau festgestellt und die Erzielung genügender Gasdichte durch geeignete Kautschukverbb. (s. oben) und Herstellung eines verringerten Druckes im App. erreicht. — 2. Verhalten des Äthylens zu Wasserstoff und Platinmohr. Die Überführung des Äthylens in Äthan gelingt vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber (s. unten) zweckmäßig bei 100° vorgenommen. 150° darf die Temperatur nicht übersteigen. — 3. Verhalten des Benzoldampfes zu Wasserstoff und Platinmohr. Zwischen Benzol und Wasserstoff findet keine Einw. statt. Genaue Resultate werden aber nur erhalten, wenn der Kontakt des Benzoldampfes mit den Kautschukstopfen gänzlich vermieden wird. — 4. Verhalten des Äthylens und Benzoldampfes zu Wasserstoff und Platinmohr. Bei Einw. der drei Gase zusammen muß die Kapillare auf 100° erhalten werden, weil sie bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald unwirksam wird.

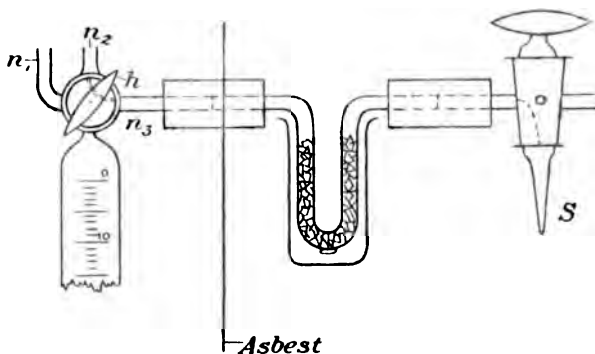


Fig. 37.

Aus den Verss. ergibt sich für die Best. des Äthylens und Benzols folgende Arbeitsweise: Es muß zunächst in einer besonderen Gasprobe mit rauchender Schwefels. die Summe des Benzols und Äthylens ermittelt werden; in dieser Gasprobe werden auch alle anderen Bestandteile des Gases nach den üblichen Methoden bestimmt. In einer zweiten Probe wird nach Entfernung und Best. des Sauerstoffes das Äthylen entfernt, indem das Gas zwei- bis dreimal mit einem Überschuss von Wasserstoff durch die auf 100° erhitzte Kapillare hin- und her geleitet und dann der Gasrückstand mit rauchender Schwefels. behandelt wird. Die absorbierte Menge zeigt das Benzol, die Differenz zwischen der Summe der schweren KW.-stoffe und dem gefundenen Benzol ist gleich dem Äthylen.

Versuche über die quantitative Bestimmung des Benzoldampfes als Dinitrobenzol. Diese Verss. wurden angestellt, um eine Kontrolle für die gasanalytische Methode zu gewinnen, in der Weise, daß der eine der beiden Gasbestandteile in wägbarer Form abgeschieden wurde. Die befolgte Versuchsanordnung muß hier übergangen werden. Das Prinzip des Verf. beruht auf der Durchführung des Gemisches von Äthylen und Benzol durch ein Nitrierungsgemisch aus gleichen Gewichtsteilen konz. Schwefels. und rauchender Salpeters. Hierbei wird das Benzol quantitativ in Dinitrobenzol übergeführt. Beim Eingießen in Eiswasser u. Neutralisieren mit Natronlauge scheidet sich dasselbe zum Teil krystallinisch ab. Um den Rest zu gewinnen, wird das Filtrat auf ein bestimmtes Volum gebracht und ein ali-

quoter Teil desselben mit Ä. ausgeschüttelt. Die Reaktionsprodd., welche das Äthylen mit dem Säuregemisch liefert, gehen nicht in den Ä. über und beeinflussen nicht die Reinheit des gewonnenen Dinitrobenzols. Die Art der Berechnung der Versuchsergebnisse kann ohne eingehende Beschreibung der Versuchsanordnung und Apparatur, welche im Original durch Figur anschaulich gemacht wird, nicht wiedergegeben werden. Die Methode giebt gute Resultate und läßt sich auch mit Erfolg auf die Best. des Benzols im Leuchtgas übertragen. Wegen der verhältnismäßig komplizierten Apparatur, die sie erfordert, u. ihrer etwas umständlichen Ausführung eignet sie sich aber nur als Kontrollmethode in besonders wichtigen Fällen. (Z. anorg. Ch. 16. 26—49. 18/1. [5/11. 1897]. Zürich. Polytechn.)

MEYER.

Richard Kissling, *Die Wertbestimmung des Mineralmaschinenfettes*. Zur Wertbestimmung der sogenannten konsistenten Maschinenöle, d. h. der aus Kalkseife und Mineralöl bestehenden salbenartigen Schmiermittel empfiehlt Vf. folgende Proben. Der Gehalt an anorganischen Bestandteilen, der nicht über 2% betragen soll, wird durch Verbrennen im Platintiegel bestimmt. Zur Ermittlung von unverseiften Mineralstoffen verdünnt man in einem 200 ccm-Cylinder der weiter unten beschriebenen Form 30 g des Fettes mit der fünffachen Menge Lg. vom Kp. 100—130°, läßt einige Stunden in 90—95° warmem W. u. dann über Nacht in demselben langsam erkaltenden W. stehen, trennt den etwaigen Bodensatz von der Fl., wäscht auf dem Filter mit Lg. aus und bestimmt sein Gewicht, resp. dasjenige seiner Asche. Die Konsistenz, nach einem früher vom Vf. angegebenen Verfahren bestimmt (Chemiker-Zeitung 1891. 298), schwankt je nach dem Preis der Ware von 1—1000. Die Bestimmung des Anfangs- und Endpunktes des Zerfließens ergab für die sechs untersuchten Proben nur geringe Verschiedenheiten. Zur annähernden Bestimmung der chem. Zus. empfiehlt Vf. folgendes Verf. In einem graduierten, mit Ablaufrohr versehenen Cylinder (Fig. 38), dessen Skala 200 ccm, geteilt in $\frac{1}{4}$ ccm, umfaßt, gießt man, nach Verstopfung des Ablaufrohres durch einen Kork, 90 ccm W., 10 ccm starke Sals. u. eine gewogene Menge, ca. 100 ccm des geschmolzenen Fettes, taucht in W. von 90°, verschließt u. schüttelt mindestens 5 Min. lang, kräftig. Dann taucht man wieder in das h. W. und läßt die Fl. absetzen, läßt die untere Fl. ab, wäscht mit 100 ccm h. W. und versetzt, nach möglichstem vollständigen Ablassen des W.s mit 85 ccm 98%igem A. u. 15 ccm 50%iger Kalilauge. Nach kräftigem Schütteln wird auf 90° erwärmt und über Nacht langsam erkalten gelassen. Dann läßt man die alkoh. Lsg. ab, wäscht das von verseifbaren Anteilen befreite Öl mit h. W. und bestimmt sein Volum. Die alkal. Seifenlsg. wird mit S. versetzt und das Volum des abgeschiedenen Öles in einem Kolben mit graduiertem Hals bestimmt. Die Fetts. und das Mineralöl können nach bekannten Methoden weiter untersucht werden. (Chem.-Ztg. 22. 22—23. 12/1.)

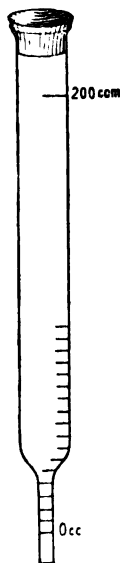


Fig. 38.

POSNER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Wasserreinigung. Wilhelm Kirchner, Berlin, *Schlammheber*. Der nach Art eines Stechhebers wirkende Schlammheber besteht aus einem unten offenen u. sich nach unten verjüngenden Becher, an welches sich nach oben ein engeres, durch Hahn absperrbares Rohr anschließt. Beim Gebrauch wird der Schlammheber mit geschlossenem Hahn bis auf den Schlamm versenkt. Dann wird der Hahn geöffnet u. der Schlammheber in den Schlamm versenkt, wodurch sich der Becher mit Schlamm füllt. Nach Schluß des Hahnes soll der Schlammheber den im Becher befindlichen Schlamm beim Hochziehen mit ausheben. (Patentbl. 18. 882. DRP. 93 819. 29/10. 96.)

Reinhold Mestel, Breslau, *Kammerfilter*. Das Filter ist aus einer Anzahl im Kreise neben einander angeordneter Kammern zusammengesetzt, so daß das zu reinigende Wasser sämtliche Kammern nach einander passieren muß. Es wird darin durch eingesetzte Holzwoolplatten filtriert. Hat sich das Filter in einer Kammer verstopft, so wird letztere ausgeschaltet. Das Wasser tritt dann aus dem Rohwasserzulauf in die folgende Kammer ein, durchläuft wie sonst die ganze Reihe und tritt vor der ausgeschalteten filtriert aus. Auf diese Weise braucht der Betrieb während des Ersatzes der Filter nicht unterbrochen zu werden. (Patentbl. 18. 882. DRP. 94 863. 31/12. 96.)

William Duffield, Philadelphia, V. St. A., *Filter*. (Patentbl. 19. 24. DRP. 94 864. 3/2. 97.)

Donald Cameron, Frederik James Commis und **Arthur John Martin**, Exeter, England, *Vorrichtung zur selbstthätigen Abgabe von Flüssigkeiten nach einander an zwei oder mehr Behälter, sowie zum Ablassen daraus*. Um bei Filtrieranlagen während des Betriebes ein Filter zur Reinigung, ein anderes zum Ausruhenlassen ausschalten zu können, sind alle Filter mit dem gemeinsamen Rohwasserzulauf durch absperrbare Leitungen in Verb. gesetzt und mit ebenfalls absperrbaren Abführleitungen versehen. Das Rohwasser setzt einen Kipptrog in Bewegung, wodurch es abwechselnd in die eine oder die andere Abteilung fließt, bezw. in der einen sich ansammeln oder daraus abfließen kann. (Patentbl. 18. 882. DRP. 94 865. 3/3. 97.)

Emmanuel Putzeys, Brüssel, *Filterplatten für die Wandung von Brunnenkesseln*. Um Wasser aus feinem und Schwimmsand durch gewöhnliche und artesische Brunnen zu gewinnen, werden Röhren in den Weg des Sandes eingeschaltet, welche aus Filterplatten bestehen, die durch eine Anzahl neben einander angeordneter, durch einen Rahmen zusammengehaltener Lamellen aus Glas und dgl. bestehen. (Patentbl. 18. 831 DRP. 94 218. 16/3. 97.)

Aufbereitung. J. Graham Martyn, Truro, County of Cornwall, England, *Vorrichtung zum Aufbereiten von körnigem Gut auf nassem Wege*. (Patentbl. 18. 847 DRP. 93 175. 13/10. 96.)

Adolf Gutensohn, London, *Ofen zum Brennen von goldhaltigen Quarzen u. dgl.* (Patentbl. 18. 847 DRP. 93 245. 14/7. 96.)

Louis Maiche, Paris, *Schleudersichtverfahren*. Statt des bisher beim Aufbereiten von Erzen und dgl. in Zentrifugen zugesetzten Wassers wird das Aufbereitungsgut mit kleisterartiger oder schleimiger Flüssigkeit gemischt. Es wird hierdurch eine Verlangsamung des bei Benutzung von W. meistens zu schnell und infolge dessen unvollkommen erfolgenden Schleudersichtprozesses bezweckt. (Patentbl. 18. 831 DRP. 94 701. 23/4. 97.)

Elektrochemie. Louis Parvillée, Paris, *Herstellung einer Masse für elektrische Widerstände*. Die M., welche bei geringem Volum großen elektrischen Widerstand besitzt, wird durch Mischen eines Metallpulvers (z. B. Nickel) mit Quarz, Kaolin, Thon, Feldspat u. dgl., Schmelzen, Mahlen der Schmelze, Pressen und Brennen hergestellt. (Patentbl. 18. 842. DRP. 94 293 1/12. 96.)

A. Spiels, Siegen i. Westf., Gießform mit zurückziehbaren Lamellen für gerippte Akkumulatorplatten. Die beiden von den Lamellenkämmen durchsetzten Formhälften werden durch ihr Eigengewicht während des Gießens gegen einander gehalten, während die Kämme durch ein von einer Handkurbel um einen bestimmten Winkel gedrehtes Zahnradsegment horizontal verschoben werden können, um die gegossene Platte vollständig frei auf eine der nach dem Gießen durch Ausübung eines Druckes auf einen Tritthebel aus einander geklappten Formhälften zu legen und leichtes Abnehmen der gegossenen Akkumulatorplatte und bequemes Reinigen der Formkästen zu ermöglichen. (Patentbl. 19. 30. DRP. 94 383. 28/2. 97.)

Edgar Field Price, Niagara-Falls. Elektrischer Ofen. Zur Erzielung eines gleichmäßigen ununterbrochenen Arbeitsganges kann die Ofensohle beliebig gehoben oder gesenkt und somit ihre Neigung zur Horizontalen der jeweiligen Beschaffenheit des Arbeitsgutes angepaßt werden. (Patentbl. 18. 868. DRP. 93 798. 2/12. 96.)

Ramon Chavarria-Contardo, Sèvres, Elektrischer Schachtofen zur Metallgewinnung. Die seitlich in den Ofen eingeführten Elektroden sind durch eine Gewölbekappe gegen den Reduktionsschacht abgedeckt, wodurch einerseits die Hitze im unteren Teil des Ofens mehr konzentriert, andererseits aber die Elektroden gegen den Druck des Beschickungsmaterials und gegen die durch die Düsen eintretende Gebläseluft geschützt werden. (Patentbl. 19. 10. DRP. 94 508. 7/2. 97.)

Octave Patin, Puteaux, Seine. — Elektrischer Ofen. Der Ofen besitzt einen beweglichen Boden, der durch eine geeignete Antriebsvorrichtung in demselben Maße, wie durch den Flammenbogen der beiden Elektroden die durch die Beschickungsöffnungen eingebrachten Materialien umgewandelt werden, gesenkt wird. Das fertige Produkt wird somit nach seiner Fertigstellung vor jeder weiteren unnötigen Erhitzung durch den elektrischen Strom bewahrt. (Patentbl. 19. 10. DRP. 94 641 12/9. 96.)

Wilh. Majert, Grünau und Fedor Berg, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. Aus der Oberfläche des Metalls durch einen Stahl abgelöste Teile werden von einer hinter der Schneide des Stahls liegenden Fläche zu geraden, spiralförmigen oder sonst zweckmäßig verlaufenden Rippen aufgebogen, wobei die Biegefläche des Stahls auch von der Schneidfläche getrennt sein kann. (Patentbl. 19. 15. DRP. 94 654. 28/11. 96.)

Fr. Schneider, Triberg i. Schwarzwald, Elektrode für elektrische Sammler. Der oberhalb der Massefüllung befindliche durchbrochene Teil der Röhrenwandung ist als Deckel ausgebildet, um das Einbringen der wirksamen Masse zu erleichtern. Dem Deckel kann eine wellen- oder zickzackartige Form gegeben, oder er kann mit Erhöhungen versehen werden. (Patentbl. 19. 28. DRP. 95 188. 2/4. 97.; II. Zus.-Pat. zu 91137. 27/5. 96; vgl. I. Zus.-Pat. 92 438; C. 97. II. 823.)

Willy Silberstein, Berlin. Aus Holzkohle bestehende Schutzhülle für Elektroden. Auf trockenem oder nassem Wege hergestellte, von den Aschensalzen durch Auslaugen mit Mineralsäure und Nachbehandeln mit Wasser gereinigte, hochporöse Holzkohle wird in Plattenform um die Elektroden gelegt, um das beim Gebrauch hervortretende, allmähliche Abfallen der wirksamen Masse zu verhüten. (Patentbl. 19. 28. DRP. 95 269. 4/2. 97.)

Metalloide. Walter Mills, London, Verfahren zur Gewinnung von Fluoriden. Man geht von Ammoniumfluorid aus, das sich leicht durch Sublimieren von Ammoniumsulfat und Flußspat herstellen läßt. Das Ammoniumfluorid, in festem oder gelöstem Zustande mit Lösungen von Aluminium-, Chrom-, Mangan- u. s. w. Salzen vermischt, setzt sich zu den betreffenden Metallfluoriden um. Hat man Salzlösungen, deren Basis durch Ammoniak nicht ausgefällt wird (Kalium, Natrium, Barium und Strontium), so kann man das Ammoniumfluorid in der zu behandelnden Salzlösung selbst erzeugen, indem man Ammoniakgas und Fluorwasserstoffsäure einleitet. (Patentbl. 18. 833. DRP. 94 849. 7/8. 96.)

Richard Thalwitzer, Nürnberg, Apparat zur Gewinnung reiner Kohlensäure aus Gasgemischen. Der Apparat zur Gewinnung von Kohlensäure in kontinuierlichem Betriebe besteht aus einem unter dem Gärkeller angeordneten, durch Kanäle mit dem-

selben verbundenen Sammelraum für die aus den Gärbottichen entwickelte Kohlensäure, welche mit Luft gemischt in den einfach kohlen-saures Kalium enthaltenden Absorber gepumpt und von diesem aufgenommen wird, während die Luft entweicht. Aus der gewonnenen Bicarbonatlauge wird die Kohlensäure abgetrieben und die Monocarbonatlauge kehrt nach gehöriger Abkühlung in den OZOUR'schen Prozeß zurück. (Patentbl. 18. 849. DRP. 94 848. 2/8. 96.)

Fritz Blau, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure*. In dem heißen vorderen Teil des Bleikammersystems wird kalte, hingegen in dem kalten hinteren Teil des Systems erwärmte Schwefelsäure zerstäubt. Hierdurch soll neben einer großen Kondensationsoberfläche für die Kammerngase und einer innigen Mischung derselben gleichzeitig eine Regulierung der Temperatur des Kammersystems erzielt werden. (Patentbl. 18. 857. DRP. 95 083. 16/12. 96.)

Metalle. Kaichiro Imaizumi, Berlin, *Herdsmelzofen mit Einrichtung zum Einblasen von heißem Wind auf das geschmolzene Eisen*. Von dem Hauptluftkanal ist eine in eine Düse endigende Luftleitung abgezweigt, durch die nach Abstellung des Hauptluftkanals in einem Wärmespeicher erhitzter Gebläsewind auf die Oberfläche des geschmolzenen Eisens zur Beschleunigung der Oxydationsvorgänge geblasen wird. (Patentbl. 18. 851. DRP. 93 594. 12/7. 96.)

R. A. Hadfield, Grove, *Kohlenstoffhaltige Legierung von Eisen, Mangan und Nickel*. Die Legierung enthält bis zu 1,5% Kohlenstoff, 3 bis 8% Mangan und 10 bis 16% Nickel. Sie besitzt im Gegensatz zu anderem Nickel und Mangan enthaltenden Eisen eine außerordentliche Zähigkeit und kann sehr leicht bearbeitet werden. (Patentbl. 18. 834. DRP. 93 943. 19/5. 96.)

P. Schnee, Milspe i. W., *Temperofen*. Der Temperofen besitzt einen feststehenden Sockel, mit Gasein- und -auslassen, auf dem die Tempertöpfe aufgestellt werden. Die mit feuerfestem Futter ausgekleidete, die Tempfertöpfe überdeckende Haube ist abnehmbar; es wird dadurch ihre gemeinschaftliche Benutzung für mehrere Temperofen ermöglicht, wobei man den Betrieb in der Weise führt, daß während die Kappe auf dem einen Ofen sich befindet, und dieser beheizt wird, ein zweiter Ofen, bei dem der Temperprozeß beendet ist, ausgepackt und frisch beschickt wird. (Patentbl. 19. 3. DRP. 94 394. 12/2. 97.)

H. Aschermann, Kassel, *Verfahren der Gewinnung von Metallen und Metall-Legierungen durch elektrische Erhitzung*. Die Gewinnung von Metallen und Metall-Legierungen erfolgt im elektrischen Ofen durch Erhitzung eines Gemisches, bestehend aus dem Oxyde des einen und dem Sulfide eines anderen Metalles, oder bestehend aus dem Oxyde eines Metalles und dem Sulfide eines Nichtmetalles, oder bestehend aus dem Oxyde eines Nichtmetalles und dem Sulfide eines Metalles. (Patentbl. 18. 840. DRP. 94 405. 24/11. 96; Zus.-Pat. zu 93 744 30/6. 96; vgl. C. 98. I. 294.)

Johannes Apitz, *Verfahren zur Bearbeitung zinn-, antimon- und edelmetallhaltiger Erze*. Die Erze werden zunächst in bekannter Weise auf Rohmetall verschmolzen. Dieses wird sodann in einem Bade von Schwefelnatrium als Anode eingehängt und entzinnnt. Der Rückstand, der kein Zinn mehr enthält, wird zur Gewinnung der übrigen Metalle nach bekanntem Verf. weiter verarbeitet. (Patentbl. 18. 868. DRP. 94 506. 5/7. 96.)

Louis Liebmann, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Beryllium in Form feiner Legierungen*. Das Beryllium und seine Legierungen besitzen bei geringem spez. Gewichte ein hohes elektrisches Leitungsvermögen (größer als das des Kupfers). Eine Verwendung derselben für elektrotechnische Zwecke ist deshalb von großer Bedeutung, sobald es gelingt, ein zweckmäßiges Herstellungsverfahren dafür zu finden. Zu diesem Zwecke wird eine Sauerstoffverbindung des Berylliums, z. B. Beryllerde, in Gegenwart von Kohle und dem zu legierenden Metall, z. B. Kupfer, der Weißglühhitze ausgesetzt. Das zu legierende Metall kann gleichfalls als Oxyd u. dgl. zur Verwendung gelangen. (Patentbl. 18. 868. DRP. 94 507. 22/9. 96.)

Graf Henri de Mayol de Lupé, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von reinem Kupfer*. Wird ein die Sulfide von Zinn, Arsen, Antimon und Nickel enthaltender Kupferstein in der Birne entschweifelt, so werden jene Sulfide

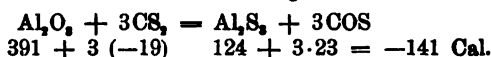
vor dem des Kupfers entschwefelt, und die Reduktionsprodukte sinken dann infolge ihres größeren spezifischen Gewichtes zu Boden. Das vorliegende Verf. benutzt diese Thatsache zur Trennung der Verunreinigungen von dem Kupfersulfid in der Weise, daß der die Verunreinigungen enthaltende Kupferstein in einer mit einem kleineren Nebenraum in Verb. stehenden Birne zunächst nur so lange verblasen wird, bis die Verunreinigungen, aber noch nicht das Kupfersulfid, reduziert worden sind. Durch Kippen der Birne werden sodann die zu Boden sinkenden Verunreinigungen in den Nebenraum übergeführt und hier abgelassen, worauf der Kupferstein fertig verblasen wird. (Patentbl. 19. 10. DRP. 94 509. 2/3. 97.)

Wilhelm Feit, Langelsheim a. Harz, *Verfahren zur Gewinnung von gold- und silberreichem Blei aus ärmerem Blei*. Der zum Abtreiben des Bleies erforderliche Sauerstoff wird nicht wie bisher aus der Atmosphäre genommen, sondern aus einer sauerstoffreichen chemischen Verb. Es eignen sich hierfür die in salpetrigsaure Salze umzuwandelnden salpetersauren Salze, was bisher mittels reinen Bleies geschah. Hierbei bildet sich außer dem salpetrigsauren Salz Bleioxyd neben unzersetztem metallischen Blei. Bei der Benutzung von edelmetallhaltigem Blei für den vorliegenden Zweck sammelt sich der gesamte Edelmetallgehalt des Bleies in dem unzersetzten Blei an, welches durchschnittlich $\frac{1}{2}$ des aufgewendeten Bleies beträgt. In ähnlicher Weise können statt sauerstoffhaltiger Substanzen auch Schwefel enthaltende Verbb. verwendet werden, z. B. bei der Darst. von Cyaniden aus Rhodaniden, wobei neben unzersetztem, die Edelmetalle aufnehmendem Blei Bleisulfid erhalten wird, während das Rhodanid in Cyanalkali verwandelt wird. (Patentbl. 19. 10. DRP. 94 740. 23/3. 97.)

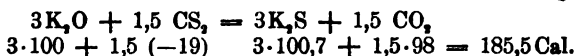
H. W. von der Linde, Crefeld, *Verfahren zum Einbinden von feinverteiltem Zinnoxid*. Um fein verteiltes Zinnoxid für den Hochofen verhüttbar zu machen, wird dasselbe mit Zinnschlacken, Ätzalkalien und Kalk unter Zusatz von W. zu einer plastischen M. angerührt u. zu Brikets geprefst. (Patentbl. 19. 10. DRP. 94 741. 29/4. 97.)

Metallverbindungen. Hermann Neuendorf, Berlin, *Apparat zur Herstellung von Natriumsuperoxyd*. Zur Herstellung von Natriumsuperoxyd wird ein Ofen benutzt, dessen Heizkammern unter einander durch absperrbare Kanäle nach Art eines Ringofens in Verbindung stehen. Das Natrium wird in flachen Kästen in die Heizkammern gebracht. Die zur Oxydation nötige Luft wird durch ein in der Ofenfeuerung liegendes Rohr zugeführt, wobei der Betrieb so geleitet wird, daß, wie beim Ringofen, das bekannte Gegenstromprinzip Verwendung findet. (Patentbl. 19. 2. DRP. 95 063. 17/3. 97.)

D. A. Péniaikoff, St. Petersburg, *Verfahren zur Herstellung von Doppelsulfiden des Aluminiums*. Die Reaktion nach der Gleichung:



ist, wie aus den beigesetzten thermochemischen Zahlen sich ergibt, stark endothermisch, d. h. sie bedarf, um vor sich gehen zu können, einer Wärmezufuhr von außen. Um sie in eine exothermische überzuführen, verwendet Erfinder an Stelle der Thonerde, Aluminate, da die Reaktion zwischen Alkalien und Schwefelkohlenstoff exothermisch verläuft:



Man setzt die Aluminate in Stückform der Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdämpfen aus; das erhaltene Produkt dient zu Herstellung von Aluminium. (Patentbl. 18. 832. DRP. 94 845. 24/10. 95.)

Seltene Erden. W. Buddéus, Wilmersdorf, **Ludwig Preußner**, **Philipp Itzig**, Charlottenburg, und **Gustav Oppenheimer**, Berlin, *Verfahren zur Anreicherung des Thoroxidgehaltes von daran armen Monaxitsanden*. Der das wertvolle Thoroxyd führende Monaxitsand macht oft nur einen kleinen Teil der betreffenden Mineralien aus, die in diesem Falle die Verarbeitung auf Thoroxyd nicht lohnen. Um auch sie verwerten zu können, schmilzt man die zerkleinerten Massen mit Ätznatron

bei 400—500°, wodurch ihnen die gesamte Phosphors. entzogen wird. Titaneisen und Zirkon werden dabei fast gar nicht angegriffen. Beim Auslaugen der Schmelze bleiben somit nur Titaneisen und Zirkon in größeren Stücken, und das Thor neben Cer, Lanthan und Didym in Form ihrer Oxyde als leichtes Pulver zurück.

Man schlämmt die seltenen Erden ab und entfernt aus ihnen die Cerbasen durch Digestion mit wässriger, schwefliger S. Nach diesem Verf. werden beispielsweise aus 1000 kg Rohprod. 80—220 kg eines angereicherten Monazitsandes mit 12,5 bis 16% Thoroxyd erhalten. (Patentbl. 19. 2. DRP. 95 061. 24/11. 96.)

Glas und Thonwaren. **Georg Alefeld**, Darmstadt, *Verfahren zur Erzeugung von haltbarem Metallluster auf Glas, Porzellan u. dgl.* Die käuflichen Metalloxydluster versetzt man vor dem Auftragen mit den Chloriden des Phosphors oder mit den Chloriden, Nitraten, Acetaten des Molybdäns, Titans, Wolframs, Vanadins, in äth. Ölen gel. Dadurch soll es ermöglicht werden, daß die Metallluster, welche bei verhältnismäßig niedriger Temperatur auf Glas u. s. w. aufgebracht werden, in gesättigte Phosphate, Titanate, Wolframate und Vanadate von großer Widerstandsfähigkeit gegen SS. und Atmosphärien übergeführt werden. (Patentbl. 18. 881. DRP. 94 862. 23/8. 96.)

C. C. Schirm und Otto Lessing, Berlin, *Verfahren zur Wiedergabe plastischer Originalarbeiten.* Über dem Original wird in bekannter Weise eine geschlossene Gipsform hergestellt und nach dem Erstarren des Gipses die M. des Originals durch Ausschneiden und Ausspülen entfernt. Hierauf wird an Stelle des gewöhnlichen Gipsbreies eine keramische M., bestehend aus 1 Tl. Gips, 5 Tln. Porzellanpulver und 1 Tl. Flufs, in die Form gegossen und der Eingufs, nachdem er erstarrt ist, mit der Form gebrannt. Dabei wird diese mürbe und zerfällt beim Benetzen mit W., während der Eingufs als festgebrannter, alle Einzelheiten des Originals genau wiedergebender Körper erhalten bleibt. (Patentbl. 19. 23. DRP. 95 084. 10/9. 96.)

George Henry Grundy, Derby, England und **George Arthur Lingard**, Mount Pleasant, Old Normanton b. Derby, *Verfahren zum Bedrucken ebener Flächen von keramischen Erzeugnissen mittels Lichtdruckplatten.* Das das Bild liefernde Lichtdruckhäutchen wird auf einem elastischen Träger aus vulkanisiertem Kautschuk ausgebreitet, der seinerseits auf einer festen ebenen Unterlage z. B. einer Metallplatte ausgespannt ist. Der elastische Träger des Bildhäutchens ist aus zwei verschiedenen Kautschukarten hergestellt, von denen die obere, dem Gelatinehäutchen zunächst liegende Lage aus einer Tafel von weißem, vulkanisierten Kautschuk in einer Dicke von ungefähr 1,5 mm besteht, welche durch ein Bindemittel mit einer darunter liegenden Schicht von weicherem, elastischeren vulkanisierten Kautschuk von ungefähr 6 mm Dicke verbunden ist, so daß auf diese Weise genügende Elastizität, bezw. Nachgiebigkeit beim Zusammenpressen gesichert ist, ohne jedoch einen solchen Grad von Ausdehnbarkeit des Gelatinehäutchens herbeizuführen, daß das von demselben getragene Bild ausgedehnt oder faltig würde. (Patentbl. 19. 37. DRP. 95 198. 1/12. 96.)

Frey, Wiesbaden, *Künstlicher Marmor.* Die aus färbendem, ev. mit Oxyden, sowie Kalk und Kiesel. enthaltenden Flufsmitteln (Hochofenschlacke, Feldspat) gemischten Thone werden auf einer Strangpresse zu einer steifen M. geknetet und in Kuchen von einer bestimmten Größe geschnitten. Die aus den Thonpräparaten geschnittenen Thonplatten werden je nach der beabsichtigten Aderung unregelmäßig in einen Preßkasten gebracht, durch durchlöchernte, auswechselbare Platten, die je nach dem Charakter der Marmor sorten größere oder kleinere, engere oder weitere, ungleich weit von einander disponierte Löcher enthalten, hindurchgedrückt und in solcher Weise in einzelne Strähne umgewandelt. Durch ein dem Preßkasten vorgeschraubtes Mundstück tritt dann die M. als kompakter Thonstrang heraus, wird in einzelne Stücke, die der Größe der zu fabrizierenden Gegenstände entsprechen, abgeteilt, unter hohem Druck gepreßt, getrocknet, gebrannt und schließlich event. geschliffen und poliert. (Patentbl. 19. 37. DRP. 95 374. 24/11. 96.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **F. J. Collin**, Dortmund, *Liegender Koksofen mit horizontalen Wandkanälen.* (Patentbl. 18. 848. DRP. 93 937. 31/10. 96.)

J. W. Neinhaus, Eschweiler, *Liegender Koksofen.* (Patentbl. 18. 860. DRP. 94 016. 19/1. 97.)

Aktiengesellschaft für Kohlendestillation, Bulmke b. Gelsenkirchen, *Liegender Koksofen*. (Patentbl. 19. 1. DRP. 94 049. 31/3. 96.)

Georg Sulzbach, Leipzig, *Selbstzündler für Glühlichtbrenner*. Eine selbstthätige Entzündung des Gasluftgemisches wird an dem mit zersetzbaaren Platinsalzlegg. imbibierten Glühkörper dadurch bewirkt, daß ein im Strome des Gasluftgemisches angebrachter, in bekannter Weise aus Platinmohr oder dergl. hergestellter Selbstzündler direkt oder ein mit letzterem verbundener Platindrabt oder dergl. mit dem imbibierten Teil des Glühkörpers in Berührung gebracht und hierdurch der Platingehalt des letzteren befähigt wird, das Gasluftgemisch zu entflammen. (Patentbl. 19. 29. DRP. 94 145. 22/9. 95.)

Manrice Charles Alfrède Fourchotte, Paris, *Wasserzulußregelung für Acetylenentwickler*. Die Regelung wird durch das Herauf- und Herabgehen der Gasometerglocke bewirkt. (Patenbl. 18. 852. DRP. 94 400. 17/6. 96.)

Horwitz & Saalfeld, Berlin, *Absperrvorrichtung für die Wasserzuleitung bei Acetylenentwicklern*. Nach erfolgter Erschöpfung des Carbidgehälters wird durch die alsdann in die unterste Stellung sinkende Sammelglocke für das Gas ein Fallgewicht (oder eine angespannte Feder) ausgelöst, welches den Hahn des zum Entwicklungsbehälter führenden Wasserrohres schließt und so die Wasserzufuhr dauernd und selbstthätig unterbricht. (Patentbl. 18. 867. DRP. 94 401. 6/9. 96.)

Marc Pierre Emmanuel Létang, Paris, *Herstellung von mit Zuckerstoffen überzogenem Carbid*. Calciumcarbid wird mit Zucker oder zuckerhaltigen Stoffen zum Schutz vor Feuchtigkeit und zur Verflüssigung der Rückstände des Carbids (B. von löslichem Zuckeralk) überzogen. (Patentbl. 19. 7. DRP. 94 639. 27/9. 96.)

Walter Ralph Herring, Huddersfield, Grafsch. York, England, *Apparat zur Herstellung von Ölgas*. Das durch die Schaugläser in den App. eintretende Öl durchfließt nach einander und jedesmal im Gegenstrom zu den Heizgasen zwei Retorten, eine obere schwächer beheizte und eine untere stärker beheizte, welche durch ein mit einem Ölabschluß versehenes Ablaufrohr mit einander verbunden sind und selbstständige Verbh. mit dem Kondensator zur Ableitung der gasförmigen Destillationsprodd. besitzen. Die Gasableitungen können so angeordnet sein, daß das Kondensat nur in die untere, zur Dest. der höchstodd. Bestandteile des Öles dienende Retorte gelangt. (Patentbl. 19. 30. DRP. 94 856. 22/12. 94.)

James Albert Deuther, Boston, Massachusetts, V. St. A., *Vorrichtung zur Carbidzuführung bei Acetylenentwicklern*. Auf dem die Zersetzungsl. (W.) enthaltenden Gaserzeugungsbehälter wird von der Gasometerglocke aus ein Schieber bewegt, in dem ein Hohlraum angeordnet ist, welcher am einen Hubende des Schiebers (beim Hochstand des Gasometers) mit einem Vorratsbehälter für Carbid kommuniziert, dabei von dem Carbid entweder in loser Form oder in Gestalt eines Kuchens passender Größe angefüllt wird, und am anderen Hubende des Schiebers (beim Tiefstande des Gasometers) mit dem Gaserzeuger in Verb. kommt, so daß die abgemessene Carbidmenge, bezw. der Kuchen in den Gasentwickler gelangen kann. (Patentbl. 19. 7. DRP. 94 857. 22/9. 96.)

Papier, Leder. Thomas E. Cadwgan, Anderson, Indiana, und **The O. S. Kelly Company**, Springfield, Ohio, *Vorrichtung zum Reinigen und Fördern von Papierzeug*. (Patentbl. 18. 855. DRP. 94 465. 3/6. 96.)

Hermann Streich, Bonn a. Rh., *Gerbverfahren*. Die auf der Narbenseite mit Lohe angererbten Häute werden auf der Fleischseite mit einer Lösung von Zucker in Salmiakgeist behandelt und hierauf gefirmt. Das auf diese Weise hergestellte Leder ist sehr fest, widerstandsfähig und gegen Witterungseinflüsse völlig unempfindlich, dabei sehr leicht, so daß es sich besonders für solche Sattlerarbeiten empfiehlt, wo nur die eine Seite des Leders in Betracht kommt, und wo widerstandsfähige, dabei aber leichte Gegenstände, wie z. B. Koffer, hergestellt werden sollen. (Patenbl. 19. 8. DRP. 95 079. 13/11. 96.)

Druckfehlerberichtigung.

Zu Band 1897. I.

- S. 18 Z. 12 v. o. statt: Chem. J. lies: Chem. J. 18.
 „ 29 Z. 26 v. o. statt: News 76 lies: News 74.
 „ 32 Z. 12 v. u. statt: $(\text{CH})_2\text{Na}$... lies: $(\text{CN})_2\text{N}$.
 „ 62 Z. 10 v. o. statt: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ lies: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$.
 „ 87 Z. 24 v. u. statt: $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{CO}$... lies: $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{CO}$.
 „ 102 Z. 12 v. u. statt: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2$ lies: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$.
 „ 104 Z. 9 v. o. statt: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}(\dots)$ lies: $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}$...
 „ 104 Z. 9/8 v. u. statt: Nitrobenzylamin lies:
 Menthennitrolbenzylamin.
 „ 167 Z. 18 v. o. statt: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5(\text{C}_7\text{H}_5)_2$ lies: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$.
 „ 322 Z. 23 v. o. statt: $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}$... lies: $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}$...
 „ 357 Z. 3 v. u. statt: [3] 17—18 lies: [3] 17.
 „ 366 Z. 9 v. o. statt: [3] 17—18 lies: [3] 17.
 „ 373 Z. 4 v. u. statt: [3] 17—18 lies: [3] 17.
 „ 435 Z. 21 v. u. statt: [3] 17—18 lies: [3] 17.
 „ 437 Z. 20 v. u. statt: [3] 17—18 lies: [3] 17.
 „ 468 Z. 3 v. u. in der Formel am Schluß statt:
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ lies: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$...
 „ 469 Z. 1 v. o. statt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$... lies: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$...
 „ 598 Formel V. statt: $\begin{array}{c} \diagup \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ lies: $\begin{array}{c} \diagup \quad \text{CO} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
 „ 603 Z. 3 Formel VIII statt: $>\text{C}_8\text{H}_{11}$ lies: $>\text{C}_7\text{H}_{11}$.
 „ 605 Z. 6 v. u. statt: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}_2$ lies: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{SO}_4$.
 „ 640 Z. 29 v. o. statt: 1 : 3 : 4 lies: 1 : 2 : 4.
 „ 742 Z. 8 v. o. statt: $\begin{array}{c} | \\ \text{—CH}_2 \\ | \\ \text{—O} \end{array}$ lies: $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CO.} \end{array}$
 „ 764 Z. 16 v. o. statt: $\text{C}_{10}\text{H}_{18} < \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CO} \dots \end{array}$ lies: $\text{C}_{10}\text{H}_{18} < \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{COCO}_2 \dots \end{array}$...
 „ 821 Z. 2 v. u. statt: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_5 \cdot \text{J}$ lies: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{NJ}$.
 „ 860 Z. 10 v. o. statt: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 <$ lies: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 <$
 „ 860 Z. 16 v. u. statt: 27. lies: 27. I.
 „ 861 Z. 3 v. o. statt: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ lies: $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2$.
 „ 864 Formel VII statt: $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_{10} <$ lies: $\text{O} : \text{C}_{10}\text{H}_8$.
 „ 915 Z. 20 v. o. statt: α -Methyleugenolglykol lies:
 α -Methylisoeugenolglykol.
 „ 981 Z. 7 v. o. statt: o-toluyll lies: o-tolyl.
 „ 1012 Z. 9. o. im zweiten Teil der Gleichung statt:
 $2\text{OH}_2 \cdot \text{CH}_2 : \text{ONa}$ lies: $2\text{OH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{CNa}$.
 „ 1012 Z. 20 v. o. statt: $\text{CH}_2\text{CH} : \text{CHBr} \cdot \text{CBr}_2\text{COOH}$ lies:
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CBr} \cdot \text{CBr}_2\text{COOH}$.
 „ 1059 Z. 13 v. u. statt: Chrysotonin lies: Chrysotoxin.
 „ 1060 Z. 14 v. u. statt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J} \cdot \text{J}_4$ lies: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J} \cdot \text{J}_4$.
 „ 1061 Z. 1 v. o. statt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{HJ} \cdot \text{J}_6$ lies: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_6$.
 „ 1161 Z. 5 v. u. statt: $\text{C}_5\text{H}_5\text{H}$ lies: $\text{C}_5\text{N}_5\text{H}$.
 „ 1193 Z. 19 v. o. statt: 27. lies: 27. II.

Schluß der Redaktion: den 31. Jan. 1898.

Apparate.

Franz Mallmann, Ein neuer Scheidetrichter und Ersatz für die Florentiner Flasche. Derselbe ist in Fig. 39 abgebildet, welche keiner Beschreibung bedarf, und wird von der Firma EHRHARDT und METZGER in Darmstadt nach des Vf. Angaben gefertigt. (Pharm. Ztg. 43. 73.) ARENDT.



Fig. 39.

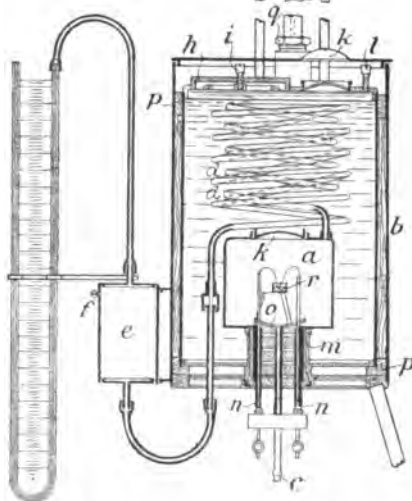


Fig. 40.

G. H. B. Zahn, Carpenter's Kohlen-calorimeter. Es ist im wesentlichen ein großes Thermometer, in dessen innerem Hohlraum die zu prüfende Kohle verbrennt; die erzeugte Wärme wird von der umgebenden Fl. aufgenommen, und zwar ist sie proportional der Steighöhe der Fl. in einer zweckmäßig angebrachten und mit Teilung versehenen Glasröhre. Das Calorimeter besteht aus zwei Gefäßen: der inneren Verbrennungskammer *a* (Fig. 40), deren Boden leicht entfernt werden kann, und dem Wassergefäß *b*. Der inneren Kammer wird der zur Verbrennung nötige Sauerstoff durch die Röhre *c* zugeführt, während die Verbrennungsprod. durch das spiralförmig gebogene Rohr *d* abgeleitet werden. An dieses schließt sich ein Schlauch, dessen anderes Ende mit dem Gefäß *e* verbunden ist; ein zweiter Schlauch verbindet letzteres mit dem Manometer, das den Druck der Verbrennungsgase anzeigt, die durch die sehr feine Öffnung *f* entweichen. Das Wassergefäß *b* steht mit der mit Teilung versehenen Glasröhre *g* in Verb. Zum Abschluß des Wassergefäßes dient ein Deckel *h*, und mit Hilfe einer darin befindlichen Schraube *i* kann die Wassersäule in der Glasröhre in jeder beliebigen Höhe eingestellt werden. Glasscheiben *k, k*, welche die Verbrennungsvorgänge zu beobachten gestatten, sind an geeigneten Stellen angebracht. Nachdem die Schraube *l* entfernt ist, kann der Wasser- raum gefüllt u. ebenso wieder entleert werden. Das Einsatzstück *m* trägt eine Asbestschale *r*, die zur Aufnahme des zu untersuchenden festen Brennstoffes dient. Zwei isolierte Drähte *n, n*, die in senkrechter Richtung verstellbar sind, führen in das

Gefäß *a* hinein. Die Enden dieser Drähte sind durch einen dünnen Platindraht verbunden, der durch einen elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird und dadurch die Kohle entzündet. Ein Silberspiegel *o* dient dazu, etwa nach unten strahlende Wärme zurückzuwerfen. Das Einsatzstück *m* ist durch abwechselnde Schichten von Asbest und Guttapercha verschlossen, und da die äußere Hülle nur aus Metall besteht, das zudem noch von W. umgeben ist, so werden Wärmeverluste nach außen ganz unmöglich gemacht. Der ganze App. läßt sich in einem kleinen, innen vernickelten und polierten Schutzgefäß unterbringen, von dem er durch Filzstreifen *p* isoliert ist.

Die Verbrennungskammer kann beträchtlichem Druck ausgesetzt werden; ein Wasserdruck von 25 cm ist jedoch für die meisten Fälle genügend. Der Wasserraum hält ungefähr 2,25 kg W. und reicht deshalb für die Verbrennung von 2 g Kohle aus. Das äußere Schutzgefäß ist etwa 24 cm hoch und hat einen Durchmesser von 15 cm. Die Eichkurve des Calorimeters wird durch Verbrennung verschiedener Gewichtsmengen reinen Kohlenstoffes erhalten, und zwar stellt man gewöhnlich als Abscissen die Wärmeeinheiten in Kohlenstoffgewicht, als Ordinaten die berichtigten Skalenablesungen in Zentimetern dar. Der Heizwert der Einheit reinen Kohlenstoffes

wird gewöhnlich zu 8080 angenommen. Zum Gebrauch für das Calorimeter wird die gepulverte Probe in einer vollständig trockenen Asbestschale von bekanntem Gewicht gewogen. Darauf wird die Schale mit dem Brennstoff in das Calorimeter gebracht, der Platindraht bis dicht über die Kohle geschoben und der elektrische Stromkreis geschlossen. Sobald die Drahtwärme das W. in der Glasröhre aufsteigen läßt, wird der Sauerstoff hinzugelassen u. die Kohle entzündet, indem der glühende Draht hineingezogen wird. Im Augenblick der Entzündung wird der Strom sofort unterbrochen und die Steighöhe an der Glasröhre abgelesen, während zugleich die Anfangszeit beobachtet wird. Während die Verbrennung vor sich geht, ist die Öffnung *f* staub- und wasserfrei zu halten. Die Verbrennung

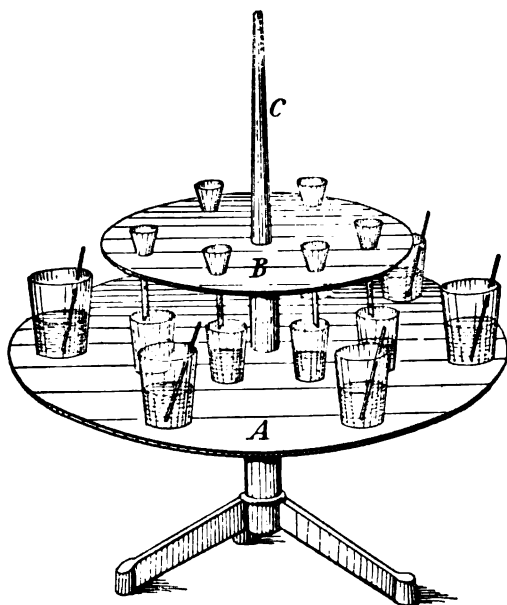


Fig. 41.

wird durch die Glasscheiben *k* beobachtet (Verbrennungszeit etwa 10 Minuten für 1 g Kohle), und wenn die Probe verbrannt ist, wird die Steighöhe wieder abgelesen und die Zeit bestimmt. Der Unterschied zwischen erster und zweiter Ablesung ist die „thatsächliche“ Skalenablesung.

Um die wegen der Wärmeausstrahlung erforderliche Ablesungsberichtigung zu finden, läßt man das Calorimeter unter denselben äußeren Bedingungen wie während der Verbrennung eine der Verbrennungsdauer entsprechende Zeit stehen und liest schließlich die Höhe des Wasserstandes ab. Der Unterschied zwischen dieser Ablesung u. derjenigen nach der Verbrennung ist die Berichtigung für Wärmestrahlung

u. giebt, zur thatsächlichen Ableseung addiert, die berichtigte Ableseung. Mittels der Calibrierkurve des App. wird aus der berichtigten Skalenableseung der Heizwert der Probe gefunden. (Z. Ing. 1897. 1446; Z. Angew. Ch. 1898. 116—17.) ARENDT.

H. Faber, *Praktisches Filtriergestell*. Zwei kreisrunde, in mäßiger Entfernung übereinander liegende Scheiben von ungleichem Durchmesser, A u. B (Fig. 41), sind an einer Röhrenaxe befestigt, vermittle welcher sie um eine vertikale Axe O gleichzeitig drehbar sind. Die obere, kleinere Scheibe ist durchlöchert und dient als Trichterhalter. Eine einfache Konstruktion ermöglicht es, das Gestell so einzurichten, daß der Abstand beider Scheiben nach Belieben verstellbar wird. Zu diesem Zweck läßt man am oberen Ende der Röhre, welche die beiden Scheiben trägt, eine Verjüngung von ca. 6 cm Länge anbringen, auf welcher die obere Scheibe frei auf und ab gleiten kann. Nach dem Abheben der letzteren schiebt man über das verjüngte Ende eine beliebige Anzahl Ringe von je 1 cm Höhe, die genau auf die Röhre passen. Dann wird die Scheibe, welche in der Mitte einen kleinen Einschnitt trägt, mittels eines Keiles festgestellt. (Chem.-Ztg. 22. 39—40. 19/1.) POSNER.

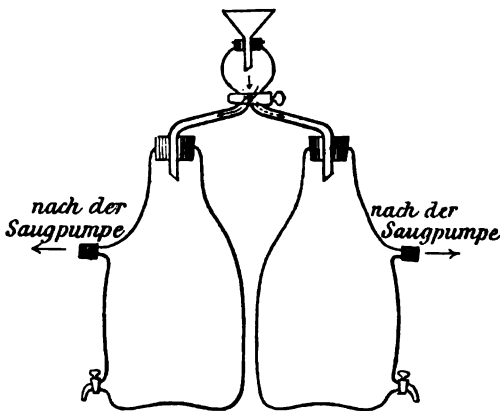


Fig. 42.

Neuer Filtrierapparat mit Zweiweghahn u. daran sitzenden, nach zwei Seiten verlaufenden Schenkeln. Der App., dessen Konstruktion ohne weiteres aus der Zeichnung (Fig. 42) ersichtlich ist, kann mit Vorteil angewendet werden, wenn die in verschiedenen Stadien ablaufenden Filtrate gesondert aufgefangen werden sollen. Der App. wird von der Glasinstrumentenfabrik ROBERT SCHREIBER in Frauenwald in Thür. angefertigt. (Chem.-Ztg. 22. 39. 19/1.) POSNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

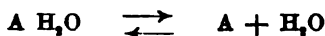
S. Tanatar, *Zu A. A. Jakowkin's Theorie*. I. 1895 erschien eine Abhandlung JAKOWKIN's: „Die Verteilung von Substanzen zwischen zwei Lösungsmitteln in Anwendung auf das Studium chemisch-statischer Phänomene“, in der Vf. gestützt auf seine Unters. über die Verteilung von Br u. J zwischen W. oder Salzlsgg. einerseits u. CS₂, CHBr₃, CCl₄ andererseits, eine auf die „Hydrattheorie“ zurückführende Theorie der Legg. aufzustellen sucht, die darin gipfelt, daß „der Dissoziationsgrad des Lösungsmittels gleich ist dem Verhältnisse der Dampfspannung der Lösung zu der des reinen Lösungsmittels“; dieses als mittelbare Folgerung aus dem Satze $x = \frac{O}{A h}$, (wo x = Dissoziationsgrad, A = Konzentration des titrierbaren Halogens in der wss. Leg. der dissociierenden polyhaloiden Base, h = Verteilungskoeffizient) — u. auf Grund eines „ideellen Abstrahierens von dem Lösungsmittel als solchem“. TANATAR hält letzteres vom Standpunkte der Hydrattheorie für unmöglich, da auch die Leg. eines Hydrates in W. nach derselben wiederum

eine chemische Verb., ein neues Hydrat darstellt. Durch JAKOWKIN's Theorie wird das chemische Prinzip der Hydrattheorie nicht nur vernachlässigt, sondern dieselbe der mechanischen untergeordnet. Auch stehe der Ausdruck $x = \frac{f'}{f}$ (x = Dissociationsgrad, f' = Dampfspannung der Leg., f = die des reinen Lösungsmittels) in Widerspruch mit den Beobachtungen, daß $\frac{f'}{f}$ konstant, wohingegen x mit der Temperatur veränderlich sei. — Das Steigen des osmotischen Druckes mit der Temperatur führt zu dem Schlusse, daß letztere einen Zerfall des Hydrats außerhalb der Zelle bewirkt, u. gleichzeitig die Anziehungskraft des W. in derselben für den gel. Körper steigert. Es sollte dann aber der Dissociationsgrad, wie der osmotische Druck, der absoluten Temperatur proportional steigen. — Die Hydrattheorie gebe der absoluten Analogie zwischen gasförmigem Zustande u. Zustande in Leg. keine plausible Deutung. — Es sollten dieser Theorie zufolge binäre Elektrolyte, wie KCl, HCl etc. eine doppelte Anziehungskraft für W. besitzen, dem Zucker u. a. Nichtelektrolyten gegenüber, Folgerungen, die durch die Beobachtung nicht bestätigt werden. Schließlich fühlt sich JAKOWKIN genötigt, behufs Deutung der gleichen Dissociation von KJ_3 , NaJ_3 , $Ba(J_3)_2$ u. a. Polyhaloide zu ARRHENIUS' elektrolytischer Theorie zurückzukehren (21/3. 1897.).

II. Vf. unterwirft die mathematischen Ausführungen JAKOWKIN's einer eingehenden Revision. Die kritischen Bemerkungen Vf.'s lassen sich im wesentlichen auf die im Teil I. angeführten zurückführen. Er betont die Notwendigkeit, daß die Theorie der Legg. in ihrer endgültigen Entwicklung auf chemische Grundlagen zurückkommen müsse; es würde einen großen Fortschritt bedeuten, sollte es gelingen, die Theorie auf der Formel für Dissociation der Hydrate:



zu basieren; jedoch scheint ihm die Anwendung der Dissociationsisotherme vom Typus:



wie bei der Dissociation des KJ_3 u. a., unzulässig, u. auch die ausschließliche Existenz von Hydraten dieses Typus nicht ganz wahrscheinlich. (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. Petersburg 29. 466—82. 25/4. 1897.)

PINKUS.

W. Busnikow, *Über Absorption von Wasserdämpfen durch chemisch individuelle Körper und Verteilung des absorbierten Wassers zwischen zwei gleich- und zwei verschiedenartigen Substanzen*. Vorliegende Abhandlung leitet eine Reihe weiterer Berichte ein über Unterss., die auf Feststellung eventueller Gesetzmäßigkeiten in der Absorption von Wasserdämpfen durch hygroskopische Substanzen hinstreben. Die Verbh. werden in Gläschen mit aufgeschliffenen Deckeln in einen PLATTNER'schen Exsikkator gebracht, dessen Boden mit W. bedeckt ist, u. von Zeit zu Zeit gewogen. Die Änderungen in der Absorptionsgeschwindigkeit ausdrückenden Kurven werden in Koordinaten konstruiert, auf denen die vollen, ausnahmsweise auch die halben Hydrate und die zur B. derselben erforderlichen Zeitintervalle abgetragen werden. Die im Verlaufe der Versuche beobachteten geringen Temperaturschwankungen (zwischen 18—23°) scheinen auf den Charakter der Ergebnisse keinen Einfluß gehabt zu haben.

Absorption von Wasserdämpfen durch H_2SO_4 . Angewandt wurde im Vers. I. 96,87% H_2SO_4 , entsprechend $H_2SO_4 + 0,187 H_2O$ (2,0638 g), im Vers. II. —7,2814 g einer H_2SO_4 , entspr. $H_2SO_4 + 0,337 H_2O$. Die Gewichtsannahme, auf Hydratbildung berechnet, betrug:

Versuch I.

1 ^h — H ₂ SO ₄ + 0,406 H ₂ O	9 ^h — H ₂ SO ₄ + 1,870 H ₂ O	24 ^h — H ₂ SO ₄ + 4,010 H ₂ O
2 ^h — " + 0,636 "	10 ^h — " + 2,054 "	26 ^h — " + 4,456 "
3 ^h — " + 0,811 "	12 ^h — " + 2,391 "	28 ^h — " + 4,699 "
4 ^h — " + 1,009 "	14 ^h — " + 2,664 "	30 ^h — " + 4,808 "
5 ^h — " + 1,192 "	16 ^h — " + 2,956 "	32 ^h — " + 5,083 "
6 ^h — " + 1,366 "	18 ^h — " + 3,287 "	57 ^h — " + 7,519 "
7 ^h — " + 1,523 "	20 ^h — " + 3,523 "	80 ^h — " + 8,928 "
8 ^h — " + 1,672 "	22 ^h — " + 3,878 "	180 ^h — " + 13,359 "

woraus sich die zur B. bestimmter Hydrate erforderliche Zeit berechnen läßt: für H₂SO₄ + 0,5H₂O — 1,4^h; für H₂SO₄ + 1H₂O — 3,9^h; für 1,5H₂O — 6,7^h etc.

Versuch II.

1 ^h — H ₂ SO ₄ + 0,386 H ₂ O	244 ^h — H ₂ SO ₄ + 8,000 H ₂ O	624 ^h — H ₂ SO ₄ + 13,422 H ₂ O
4 ^h — " + 0,516 "	292 ^h — " + 8,849 "	672 ^h — " + 14,010 "
16 ^h — " + 1,140 "	354 ^h — " + 10,110 "	720 ^h — " + 14,492 "
18 ^h — " + 1,242 "	436 ^h — " + 11,248 "	768 ^h — " + 14,621 "
76 ^h — " + 2,792 "	484 ^h — " + 11,939 "	792 ^h — " + 15,193 "
124 ^h — " + 4,693 "	532 ^h — " + 12,506 "	840 ^h — " + 15,437 "
158 ^h — " + 5,484 "	576 ^h — " + 12,819 "	907 ^h — " + 16,066 "
220 ^h — " + 7,495 "		

Es ergibt sich aus obigem, daß die Absorptionsgeschwindigkeit gegen die B. eines definierten Hydrates wächst, nach B. desselben fällt, jedenfalls bis zur B. von H₂SO₄ + 5H₂O.

Verteilung des absorbierten Wassers zwischen zwei diskreten Mengen H₂SO₄.
6,8562 g H₂SO₄ (100%) + 20,2350 g H₂O (entsprechend H₂SO₄ + 16,07 H₂O) und 0,0526 g H₂SO₄ (94,16%ig), entspr. H₂SO₄ + 0,34 H₂O, werden gleichzeitig in einen leeren Exsikkator gebracht.

Versuch III.

Gewichtsänderung der H₂SO₄ + 16,07 H₂O.

1 Tag — H ₂ SO ₄ + 15,30 H ₂ O	26 Tage — H ₂ SO ₄ + 8,90 H ₂ O
2 " — " + 14,5 "	30 " — " + 8,70 "
4 " — " + 13,3 "	34 " — " + 8,50 "
5 " — " + 12,7 "	39 " — " + 8,40 "
7 " — " + 11,9 "	41,1 " — " + 8,30 "
10,1 " — " + 10,9 "	44,1 " — " + 8,20 "
14 " — " + 10,00 "	48,1 " — " + 8,10 "
18 " — " + 9,60 "	51,1 " — " + 8,07 "
20 " — " + 9,30 "	53,1 " — " + 8,05 "
23 " — " + 9,10 "	57,1 " — " + 8,01 "

Gewichtsänderung der H₂SO₄ + 0,34 H₂O.

1 Tag — H ₂ SO ₄ + 1,10 H ₂ O	26 Tage — H ₂ SO ₄ + 7,6 H ₂ O
2 " — " + 1,90 "	30 " — " + 7,90 "
4 " — " + 3,20 "	34 " — " + 7,98 "
5 " — " + 3,70 "	39 " — " + 8,04 "
7 " — " + 4,50 "	40,1 " — " + 8,01 "
10,1 " — " + 5,6 "	41,1 " — " + 8,04 "
14 " — " + 6,50 "	48,1 " — " + 8,00 "
18 " — " + 6,90 "	51,1 " — " + 8,00 "
20 " — " + 7,20 "	53,1 " — " + 7,99 "
23 " — " + 7,40 "	57,1 " — " + 7,98 "

Versuch IV.

16,9460 g ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 8,01 \text{ H}_2\text{O}$) und 14,0514 g ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,34 \text{ H}_2\text{O}$).

Gewichtsänderung der $\text{H}_2\text{SO}_4 + 8,01 \text{ H}_2\text{O}$.

2 Tage	—	H_2SO_4	+	7,14	H_2O	23,8 Tage	—	H_2SO_4	+	3,42	H_2O
4	"	"	+	6,43	"	27,8	"	"	+	3,29	"
7	"	"	+	5,51	"	31,8	"	"	+	3,22	"
8,9	"	"	+	5,03	"	35,8	"	"	+	3,16	"
13,5	"	"	+	4,22	"	44,8	"	"	+	3,08	"
16,9	"	"	+	3,85	"	59,8	"	"	+	3,07	"
20,8	"	"	+	3,58	"	70,8	"	"	+	3,07	"

Gewichtsänderung der $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,34 \text{ H}_2\text{O}$.

2 Tage	—	H_2SO_4	+	0,80	H_2O	23,8 Tage	—	H_2SO_4	+	2,76	H_2O
4	"	"	+	1,17	"	27,8	"	"	+	2,84	"
7	"	"	+	1,64	"	31,8	"	"	+	2,90	"
8,9	"	"	+	1,89	"	35,8	"	"	+	2,94	"
13,5	"	"	+	2,32	"	44,8	"	"	+	2,99	"
16,9	"	"	+	2,52	"	59,8	"	"	+	3,00	"
20,8	"	"	+	2,67	"	70,8	"	"	+	3,05	"

Versuch V.

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 3,07 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,34 \text{ H}_2\text{O}$

29 Tage		+2,29 H_2O		1,74 H_2O		45 Tage		2,27 H_2O		2,10 H_2O
37 "		2,21 "		1,90 "		48 "		2,28 "		2,15 "

Wie aus den Tabellen ersichtlich, tritt in einem isolierten System, das zwei separate Mengen H_2SO_4 von verschiedener Konzentration enthält, ein Ausgleich in den Wassermengen derselben ein, und zwar solange, bis beide zu der gleichen oder annähernd der gleichen Stufe des vollen Hydrats gelangt sind; es tritt kein Ausgleich in Fraktionen der Hydrate ein. Hierin besteht der Unterschied in der Verteilung des W. in diesem Falle u. im Falle unmittelbarer Mischung. Die GröÙe und vielleicht auch die Geschwindigkeit des Wasserverlustes (bzw. der Zunahme) ist nicht von der absoluten Menge des Hydrats, sondern von dessen MolekulargröÙe abhängig. (Wird fortgesetzt.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 488 bis 524.)

PINKUS.

Anorganische Chemie.

Henri Moissan, *Über die Bedingungen der Bildung von Alkalicarbiden, Erdalkalicarbiden und Magnesiumcarbid.* Kaliumcarbid entsteht nicht, wenn nach der gewöhnlich zur Darst. von Carbiden angewendeten Methode ein Gemenge von K_2CO_3 u. Kohle im elektrischen Ofen erhitzt wird. Die Temperatur ist zu hoch. Dagegen wirkt gasförmiges Acetylen auf metallisches K unter B. des Kaliumacetyls, C_2HK , weisses, durch W. unter B. von Acetylen zers. Pulver, ein. — Natriumcarbid entsteht gleichfalls nicht in der gewöhnlichen Weise. Auch wirkt gasförmiges Acetylen in der Kälte sehr langsam, fast gar nicht ein. Schliesst man aber Na u. fl. oder stark komprimiertes Acetylen in einer Röhre ein, so bildet sich Acetylnatrium, C_2HNa , welches sich beim Erhitzen und B. von Acetylen, fl. KW-stoffe und C_2Na zersetzt. Letztere Verb. zers. bei Rotglut in O und Na. Diese Erscheinungen erklären die Thatsache, dass das Natriumcarbid im elektrischen Ofen nicht entsteht; die Temperaturen des elektrischen Ofens sind viel zu hoch. — Auch das Lithiumcarbid wird beim Erhitzen leicht zers. Die Zersetzungstemperatur des Lithiumcarbids liegt zwischen der des Natriumcarbids u. der der Erdalkalicarbide. — Das Calciumcarbid wird bei Anwendung von elektrischen Strömen hoher Intensität gleichfalls zersetzt.

Bei der Darst. im elektrischen Ofen werden daher nur geringe Mengen dieses Carbids erhalten. — Beim Erhitzen von Magnesiumpulver in einem Acetylengasstrom wird ein mit Kohle vermisches, unreines *Magnesiumcarbid* erhalten, welches beim Erhitzen im elektrischen Ofen vollkommen zers. wird. Dieser Vers. erklärt, warum Magnesia im Kohlentiegel ohne Reduktion nicht geschm. werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 302—8. [24/1.*].) HESSE.

S. Gutmann, *Untersuchungen Baker's über die Nichtvereinigung von trockenem Chlorwasserstoff und Ammoniak und die Dampfdichte des trockenen Salmiaks*. Vf. unternahm auf Veranlassung von VIKTOR MEYER eine Wiederholung der Versuche BAKER's, nach denen (Journ. Chem. Soc. London 1894. 611) absolut trockenes Ammoniak sich mit absolut trockenem Chlorwasserstoff nicht vereinigen, absolut trockener Salmiak bei 360° undissociiert verdampfen soll. Obwohl Vf. mit größter Sorgfalt in Apparaten, die aus aneinander geschmolzenen Stücken Glas unter Ausschluss von Gummi und Hähnen zusammengesetzt waren, seine Verss. durchführte, konnte er die Angaben BAKER's nicht bestätigen, doch hat dieser vielleicht unter bestimmten Bedingungen gearbeitet, die allerdings aus seinen Mitteilungen nicht zu ersehen sind; Vf. ist daher weit entfernt, die Richtigkeit der Ergebnisse BAKER's in Zweifel ziehen zu wollen.

Vor der eigentlichen Wiederholung der Verss. BAKER's untersuchte Vf., ob es überhaupt möglich ist, NH_3 und HCl über Phosphorsäureanhydrid zu trocknen — wie dies BAKER behauptet —, ohne daß sie sich dabei verändern. In 16 Verss. fand Vf., daß die Gase sich nicht unverändert durch Phosphorsäureanhydrid trocknen lassen, daß Ammoniak rasch und Chlorwasserstoff langsam von diesem absorbiert werden, auch wenn sie noch so sorgfältig vorher getrocknet wurden. Erwärmung u. Färbung des Phosphorsäureanhydrids fand nur dann statt, wenn der Ammoniakstrom zu schnell hindurch geleitet wurde, wie auch schon frühere Verss. gezeigt; die Rk. zwischen NH_3 und Phosphorsäureanhydrid scheint sehr kompliziert zu sein, beim HCl verläuft sie nach den Ergebnissen verschiedener Forscher in dem Sinne: $3\text{HCl} + 2\text{P}_2\text{O}_5 = 3\text{HPO}_3 + \text{POCl}_3$. Trotzdem nach diesen Erfahrungen eine strikte Wiederholung der Verss. BAKER's unmöglich war, stellte Vf. doch in dem BAKER'schen Apparat genau nach dessen Vorschriften 2 Verss. derart an, daß HCl ganz langsam durch 9 zusammengeschmolzene Flaschen mit reiner konz. H_2SO_4 in die eine Hälfte, NH_3 durch 5 U-Röhren mit Kali u. 3 U-Röhren mit dem STAS'schen Gemisch (Kalium- und Kupferoxyd) in die zweite Hälfte des Apparates geleitet wurde. Bei der Vereinigung bemerkte Vf. einen Anflug von Salmiak, doch nahm die Quantität desselben nicht zu, die Gase wurden eben im Laufe einer Woche von Phosphorpentoxyd, das sich in geringer Menge in den erweiterten Stellen des App. befand, absorbiert. Bei seinen eigentlichen Verss. verzichtete Vf., wenigstens für das NH_3 , auf Phosphorpentoxyd als Trockenmittel, benutzte statt dessen durchweg das STAS'sche Gemisch, für HCl behielt er aber P_2O_5 bei, da er kein anderes ebenso gutes Trockenmittel in der Litteratur fand, u. die Rk. zwischen HCl und P_2O_5 verhältnismäßig langsam vor sich geht. Zu allen seinen Verss. verwandte Vf. einmal Gase, die im gewöhnlichen Sinne des Wortes, und dann Gase, welche im strengsten Sinne rein waren; so wurde das absolut reine NH_3 aus dem nach STAS gereinigten und wiederholt umkrystallisierten Salmiak und reinem, chlorfreiem, frisch geglühtem Kalk dargestellt, absolut reiner Chlorwasserstoff aus absolut reiner konz. H_2SO_4 u. umkrystallisiertem, im Platintiegel geschmolzenem Kochsalz. Es ergab sich, daß die vollkommenste Trockenheit der Gase ihre Vereinigung nicht verhindern kann, wenn sie auch einen gewissen Einfluss auf den Gang der Rk. ausübt, indem der Verlauf der Rk. langsam und weniger energisch wird.

Dampfdichte des trockenen Salmiaks. — Dieselbe wurde in dem etwas

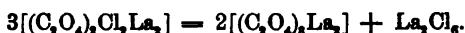
modifizierten V. MEYER'schen App. ausgeführt, als Heizmaterial diente Anthrachinon. Die 4 Vers., die der Vf. angestellt, ergaben, daß, wenn auch der Salmiak selbst Monate lang getrocknet worden war, doch immer eine vollständige Zers. stattfand. — Zum Schlusse seiner Abhandlung bespricht Vf. eingehend die Litteratur über diesen Gegenstand. (LIEBIG's Ann. 299. 267—86. 12/1. [25/10. 1897.] Chem. Lab. Univ. Heidelberg.)

ROTH.

P. Lebeau, *Über ein Verfahren zur Darstellung von Berylliumbronzen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 64—66. 20/1. — C. 98. I. 310.)

HESSE.

André Job, *Über neue Verbindungen der Metalle der Ceriterden.* Die Oxalate der Ceritmetalle sind löslich in w. konz. HCl. Beim Erkalten der Lsg. scheiden sich Krystalle aus, welche von dem Ausgangsmaterial verschieden sind. Das Lanthanoxalat bildet auf diese Weise eine Verb. von der Zus. $(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2\text{La}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Es ist also ein Oxalat entstanden, in welchem 1 Mol. Oxals. durch 2 Mol. HCl ersetzt ist. Sd. W. zers. dieses *Lanthanoxalochlorid* in unl. Oxalat und l. Chlorid:



Die Verb. kann auf 120° erhitzt werden, ohne Zers. zu erleiden, bei 230° verliert sie ihr Krystallwasser. — Zum Ausgangsmaterial hatte reines La gedient. Die Abwesenheit des Cers in demselben kann durch folgendes Verf. festgestellt werden: Die Salze der Ceritmetalle sind fast alle l. in einer konz. Lsg. von neutralem K_2CO_3 . Ein Tropfen H_2O_2 zeigt die Ggw. von Ce in der Lsg. durch eine intensiv rote Farbe an, wenn eine beträchtliche Menge vorhanden ist. Bei einer Verdünnung von $\frac{1}{1250000}$ entsteht noch eine schöne gelbe Färbung. — Vom Ce und Di wurden analoge Oxalochloride dargestellt. Auch entstehen Oxalobromide und -jodide. — Beim Calcinieren des Oxalochlorids wird kein Cl abgegeben, der Rückstand hat genau die Zus. $\text{La}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. Es ist dieses Verf. eine bequeme Darstellungsmethode für die *Oxychloride der Ceritmetalle*. — In verd. Lsg. bilden sich auch die Oxalochloride. Die aus einer verd. HCl-haltigen Lsg. ausgefallten Oxalate enthalten ziemlich beträchtliche Mengen Oxalochloride. Hierdurch wird es erklärlich, warum beim Calcinieren der Oxalate und Sulfate verschiedene Atomgewichte gefunden werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 246—48. [17/1.*].)

HESSE.

Organische Chemie.

Georg Schwersenski und Nikodem Caro, *Ein neuer Vorlesungsversuch.* Bei der Einw. von A. auf Schwefels. entsteht wahrscheinlich zuerst immer Äthylen. Fügt man dem Gemisch eine Sauerstoff entwickelnde Verb. hinzu, so vereinigen sich Äthylen u. Sauerstoff im Entstehungsmoment, und die Oxydation steigert sich bald bis zur sichtbaren Verbrennung.

Der Vers. wird folgendermaßen ausgeführt: In ein Reagensglas werden 3 ccm konz. Schwefels. gegossen und mit 3 ccm A. überschichtet. Dann wirft man einen ziemlich großen Krystall Kaliumpermanganat hinein, wobei sogleich Gasentw. auftritt. Nach etwa 1—2 Minuten zeigen sich an der Berührungsfäche der beiden Fl. kleine, intensiv weiß leuchtende Funken, die den Eindruck elektrischer Entladungen machen. Die Funkenentw. wird immer stärker, und zuweilen sind kleine Rufanebel zu beobachten. Nach einiger Zeit vermischen sich beide Fl., und nun erfolgt die Funkenb. in allen Teilen des Röhreninhalts. Die Erscheinung dauert 10—15 Min. Der Vers. ist völlig gefahrlos; Entzündung des A.'s findet nie statt. (Chem.-Ztg. 22. 58. 26/1.)

POSNER.

P. Fritzsche, Gewinnung von Äthylschwefelsäure aus Koksofengas. Nachdem sich Vf. durch Vorversuche mit reinem Äthylen davon überzeugt hat, daß dasselbe bei andauerndem Schütteln mit 25%iger Schwefels. quantitativ absorbiert u. daraus durch wiederholte fraktionierte Dest. mit Pottasche im Destillat fast quantitativ als A. erhalten wird, empfiehlt er diese Absorption für den quantitativen Nachweis des Äthylens in Koksofengasen. Von dem schließlich erhaltenen Destillat wird das spez. Gew. in einem Pyknometer von der in Fig. 43 abgebildeten Form bestimmt und hieraus, sowie aus der Menge des Destillates die Menge des entstandenen Alkohols berechnet. In liegenden Cylindern mit horizontaler Flügelwelle, wie sie zur Mineralwasserfabrikation verwendet werden, läßt sich das Äthylen von Koksofen oder ähnlichen Gasen vollständig in Form von Äthylschwefels. nutzbar machen. Die Anwendung erhöhten Druckes hat sich nicht als praktisch erwiesen, wohl aber die höherer Temperatur. (Chem. Ind. 21. 27—34.)

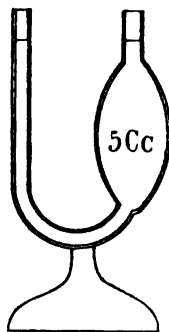
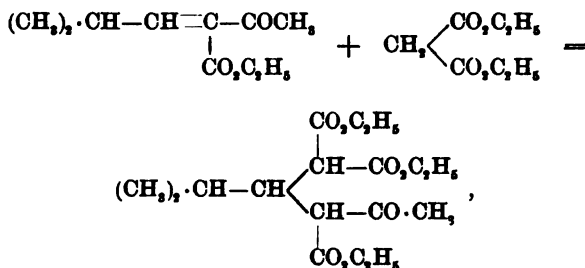


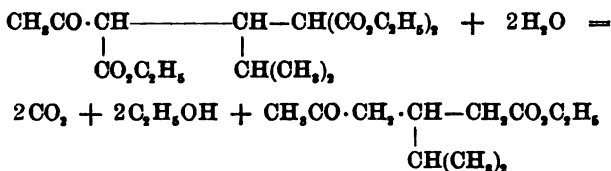
Fig. 43.

POSNER.

Ph. Barbier und V. Grignard, Über den β -Isopropylacetylbuttersäureäthylester und die stereoisomeren Diisopropylhexendisäuren. In der Absicht, Isopropyltetrahydroresorcin darzustellen, haben Vff. Isobutyldenacetessigester mit Malonsäureester in Ggw. von Kaliumäthylat kondensiert. Die Voraussetzungen wurden aber nicht erfüllt. Nach 24 Stdn. war das Gemenge krystallinisch geworden. Beim Behandeln mit W. wurde ein in diesem unl. Öl von ätherischem Geruch erhalten, welches beim Fraktionieren den β -Isopropylacetylbuttersäureäthylester, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Kp. 170° , u. eine Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_7$, Kp.₁₀. $189\text{--}191^\circ$, lieferte. Letzteres Prod. ist das direkte Kondensationsprod. von Isobutyldenacetessigester und Malonsäureester:

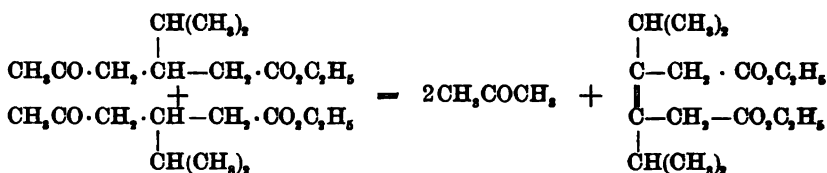


welches nach der Gleichung:



den β -Isopropylacetylbuttersäureäthylester liefert.

Bei der Einw. von Na-Äthylat auf β -Isopropylacetylbuttersäureäthylester entsteht Diisopropylhexendisäureäthylester, Kp.₁₀. 156° , nach der Gleichung:



Beim Verseifen dieses Esters wird ein Gemenge der beiden *stereoisomeren Diisopropylhexendisäuren*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}-\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, erhalten. Die eine der beiden Modifikationen krystallisiert in feinen Nadeln, F. 156—158°, die andere in farblosen Tafeln, F. 117—119°. Welche der beiden Modifikationen die *cis*-, und welche die *trans*-Form ist, konnte noch nicht festgestellt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 251—253. [17/1.*]) HESSE.

de Forcrand, Über Aldehydammoniak. Veranlaßt durch die Arbeit von DELEPINE (S. 200) berichtet Vf. über einige von ihm vor 10 Jahren angestellte, thermische Verss. über die Umwandlungen dieses Körpers in wss. Leg. In zwei Versuchsreihen wurde die Wärmemenge gemessen, welche beim Ersatz des Aldehyds durch Zusatz von H_2SO_4 entwickelt wird. Bei der ersten Versuchsreihe wurde ein Gemenge von Aldehyd und gel. NH_3 u. bei der zweiten eine Leg. von festem Aldehydammoniak zum Ausgangsmaterial genommen. Vf. teilt die Temperaturerhöhungen mit, welche beobachtet wurden, wenn direkt oder nach einigen Stdn. oder nach mehreren Tagen die Säure zu der Leg. des Aldehydammoniaks gesetzt wurde, u. bespricht die erhaltenen Resultate. Bezüglich dieser Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. In allen Fällen ergibt es sich, daß nach ca. 2 Monaten ein identischer, beständiger Zustand erreicht wird, welches auch das Ausgangsmaterial sei, nämlich das einfache gelöste Imin. Gewisse thermische Erscheinungen veranlassen den Vf. zu der Annahme, daß anfangs ein polymerisiertes Iminsulfat entsteht, welches sich allmählich unter Wärmeabsorption in ein einfaches Iminsulfat verwandelt. (C. d. l'Acad. des sciences 126. 248—51. [17/1.*]) HESSE.

Em. Bourquelot und L. Nardin, Über die Darstellung der Gentianose. Frisch geerntete Wurzel von *Gentiana lutea* wird in dünne Streifen geschnitten und allmählich zu sd. 95° A. gegeben u. dann 25 Minuten zum Sieden erhitzt. Das Filtrat wird destilliert, Rückstand mit kohlensaurem Kalk versetzt, filtriert u. eingedampft. Nach 3—4 Wochen scheiden sich aus dem Verdampfungsrückstand Krystalle aus. Der Rückstand wird dann in möglichst wenig W. gel., (1 Tl. W. für 2 Tle. Rückstand) und mit 4%, Tln. 95% A. versetzt. Nach 15 Stdn. wird von einem sich abscheidenden Harz abgesehen u. die dann auskrystallisierende Gentianose aus 95% A. umkrystallisiert. Die *Gentianose* hat F. 207—209°, $[\alpha]_D^{20} = + 31,25^\circ$ (wss. Leg.), reduziert Kupferkaliumlg. nicht, wird aber linksdrehend und reduziert stark nach der Behandlung mit verd. H_2SO_4 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 280—81. [17/1.*]) HESSE.

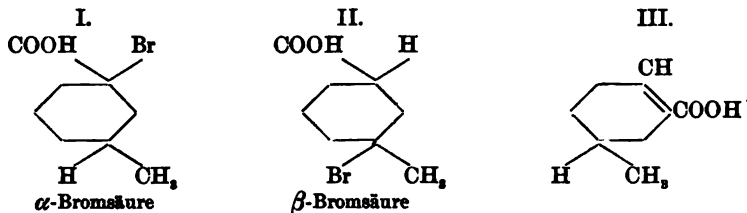
W. Sernow, Einige Derivate der Hexahydro-*m*-toluylsäure (Cyklohexanmethylen-carbonsäure 1,3). Die S. erstarrt selbst bei sehr niedriger Temperatur nicht; Kp. 239 bis 241°. Zu dem *Bromanhydrid ihrer Br-Derivate* gelangt man, wenn man sie mit Br und rotem P (sorgfältig mit W. gewaschen und nachträglich getrocknet) 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprod. wird durch Waschen mit eiskaltem W. von den P-Verbb. befreit. Es krystallisiert selbst bei sehr niedriger Temperatur nicht. 24 Stdn. mit W. stehen gelassen, scheidet es beim darauffolgenden Stehen im Exsikkator schwere Krystalle der α -Bromsäure aus; F. 118°. Die Krystalle sind

monoklin; $\beta = 104^\circ 39'$, $a : b : c = 1,807 : 1 : 2,293$. Tafeln, vorwiegend 101 (W. WERNADSKI).

Erhitzt man das Bromanhydrid auf dem Sandbade mit Ameisens. (1,2), so wird dasselbe quantitativ in die β -Bromsäure, F. 142° , übergeführt. Letztere krystallisiert triklin $\alpha = 94^\circ 28'$, $\beta = 109^\circ 40'$, $\gamma = 62^\circ 29'$; $a : b : c = 1,93 : 1 : 2,32$. Prismen oder Tafeln nach 001 und 010.

Um zu entscheiden, ob die SS. Stellungs- oder Raumisomere darstellen, wurden sie mit 2% Na-Amalgam unter starkem Kühlen u. jeweiligem Zusatz einiger Tropfen KMnO_4 (in äth. Leg.?) reduziert; der äth. Auszug, mit Na_2SO_4 getrocknet, hinterläßt in beiden Fällen ein nicht krystallisierendes Öl. Die Reaktionsprodd. wurden mittels PCl_5 in die Chloranhydride übergeführt, diese über CaO stehen gelassen und darauf mit trockenem Anilin vermischt und die Mischung entweder stehen gelassen oder kurze Zeit erhitzt. Die so erhaltenen *Anilide* zeigen in beiden Fällen F. 116° , wohingegen das *Anilid der ursprünglichen Säure* zwischen 121 — 122° schmilzt; durch wiederholtes Krystallisieren, auch durch Erhitzen mit HCl gelangt man zu einem Prod. mit F. 124° . — Vf. hält die durch Reduktion aus den beiden Bromss. erhaltene Hexahydros. für eines der in der gewöhnlichen hydrierten S. enthaltenen Isomeren.

Die α -Broms. spaltet, mit Chinolin 1 Stde. auf 100° erhitzt, Br sehr leicht und vollkommen ab. Die so erhaltene *ungesättigte Säure* ist eine nicht kryst. Fl., l. in W., ll. in PAe.; entfärbt KMnO_4 , absorbiert in CS_2 -Leg. Br u. geht beim Anwärmen der alkal. Leg. auf dem Wasserbade in ein *Isomeres* über, F. 60 — 61° ; letzteres entsteht direkt, wenn man das Br mittels einer 10%igen alkoh. Leg. entzieht. Aus

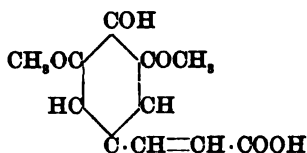


Aceton krystallisiert es in Blättchen oder Nadeln. — Die β -Broms. giebt ihr Br an Chinolin erst nach zweistündigem Erhitzen auf 160 — 180° ab; auch hier erhält man eine *flüssige ungesättigte Säure*, die beim Erwärmen in alkal. Leg. auf 100° in eine bei 60 — 61° schmelzende, mit der aus α -S. erhaltenen Verb. anscheinend identische Modifikation übergeht. Beim Erhitzen mit alkoh. NaOH erhält man jedoch in diesem Falle eine *nicht krystallisierende Säure*. — Aus ihrem Verhalten folgert Vf. für die beschriebenen Verbb. die Formeln I. und II.; der ungesättigten S. mit F. 60 — 61° schreibt er die Zus. III. zu, hält die Formel jedoch auch für die fl. Modifikation zulässig. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 482—88. 1/7. 1897. Moskau.) PINKUS.

Th. van Waveren, *Über die Darstellung von Chlor-, Brom- und Jodsalicylsäure (Meta-)*. Chlorsalicyls., $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})^1(\text{COOH})^2(\text{OH})^4$, entsteht durch Kochen von Zuckerchlorsalicylsäure mit HCl neben Glucose (glatte Spaltung), F. 172° (VISSEK 167°). Zuckerchlorsalicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{COOH} \cdot \text{OC}_6\text{H}_{11}\text{O}_4$, bildet sich bei Oxydation einer 2%ig. Chlorsalicinlg. (3 Mol.) mit einer 1%ig. Permanganatlg. (4 Mol.) und Verdunsten der wss. Oxydationsflüssigkeit bei mäßiger Wärme als firnisartiges K-Salz. Letzteres wird in das Bleisalz übergeführt, aus dem durch Zerlegen mit H_2S die freie S. als amorphe M. gewonnen wird (Eindampfen im Vakuum). Die entsprechende Brom-, F. 165° , und Jodsalicyls. wurde analog aus den betreffenden Zuckerbrom- u. Zuckerjodsalicylsäuren dargestellt. (Arch. der Pharm. 235. 566—70. 31/12. 1897. Marburg.)

V. SODEN.

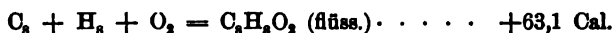
J. Gadamer, *Über die Sinapinsäure* (vergl. Arch. der Pharm. 235. 102; C. 97. I. 822 u. kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2330; C. 97. II. 1075). Bei der Oxydation der *Acetylsinapinsäure* mit Permanganat in der Kälte erhielt der Vf. Krystalle von *Acetylsyringasäure*, deren F. infolge von schwer zu entfernenden Verunreinigungen 167°, anstatt 181—183° war.



Durch Verseifen dieser Acetyls. mit Baryt-wasser entstand *Dimethylgallsäure*, F. 202° (*Syringasäure*). Um das charakteristische Bariumsalz der letzteren in schönen, quadratischen Tafeln zu erhalten, muß man die verd. Lsg. des Salzes in verd. A. freiwillig verdunsten lassen. Die Sinapins. hat die nebenstehende Formel. Ihr entsprechender A. ist das Syringenin. Bei der Oxydation von Sinapins. mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 bildet sich neben Dioxychinondimethyläther Chinhydron u. ein vanillinartig riechender Körper (vermutlich Syringaldehyd). (Arch. der Pharm. 235. 570—77. 31/12. [20/10.] 1897. Marburg. Pharm. chem. Univ.-Inst.)

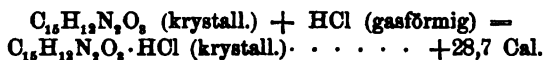
v. SODEN.

Marcel Delépine, *Hydramide und isomere Basen (Glyoxalidine)*. Die mit Hydrobenzamid u. Amarin unternommenen Verss. wurden auf die Ammoniakverb. des Anisaldehyds und des Furfurols ausgedehnt. — *Anisaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \cdot \text{OCH}_3$, Kp. 248—249°, Verbrennungswärme für 1 g 7107,8 cal., molekulare Verbrennungswärme: 966,7 Cal. (konst. Vol.), 967,3 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme:

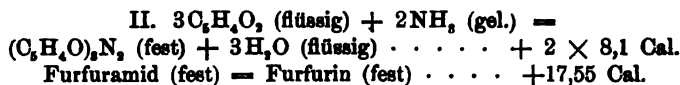
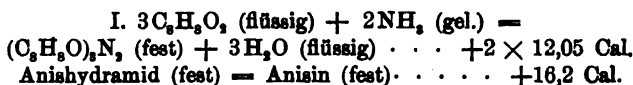


Anishydramid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{N}_2$, nach den Angaben von CAHOURE dargestellt, F. 125 bis 127°, Verbrennungswärme für 1 g 7837,1 cal., molekulare Verbrennungswärme 3040,8 Cal. (konst. Vol.), 3042,8 Cal. (konst. Druck), Molekulare Bildungswärme: 48,4 Cal. — *Anisin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, durch Erhitzen von Anishydramid auf 160° dargestellt, aus wss. A. mit 1 Mol. H_2O krystallisierend, F. 101°, bei 105—110° wird das W. abgegeben. Das wasserfreie Anisin ist eine farblose, glasartige M., l. in Bzl., scheidet sich aus dieser Lsg. in kleinen Krystallen, F. 109°, aus. Die kalorimetrischen Bestimmungen wurden mit dem glasigen Prod. unternommen: Verbrennungswärme für 1 g 7795,35 cal., molekulare Verbrennungswärme 3024,6 Cal. (konstantes Vol.), 3026,6 Cal. (konst. Druck), molekulare Bildungswärme: 64,6 Cal.

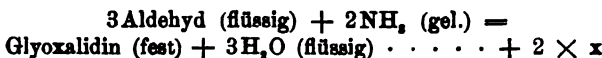
Furfuramid, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})_2\text{N}_2$, Verbrennungswärme für 1 g 6820,4 cal., molekulare Verbrennungswärme 1827,87 Cal. (konst. Vol.), 1828,15 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme + 0,35 Cal. — *Furfurin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, durch Erhitzen von Furfuramid auf 115° dargestellt, durch Überführen in das Dioxalat gereinigt, wird dasselbe in wasserfreien Krystallen, F. 116°, erhalten. Verbrennungswärme für 1 g 6754,9 cal., molekulare Verbrennungswärme 1810,32 cal. (konst. Vol.), 1810,6 Cal. (konst. Druck), molekulare Bildungswärme: 17,9 Cal. — Furfurinchlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$. Vf. leitet für dieses Salz die Bildungs-gleichung:



ab. Aus den obigen Bildungswärmen ergeben sich folgende Schlusfolgerungen:

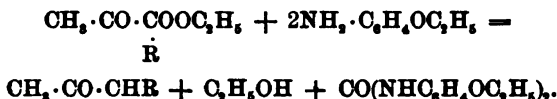


Die neuen Zahlen sind also mit den früher für Amarın gewonnenen Resultaten vergleichbar, und können die früher entwickelten Ableitungen auf vorst. Unters. übertragen werden. Bei der Gleichung:



ist bei Amarın für x der Wert 17,95 Cal., für Anisin der Wert 20,1 Cal. und für Furfurin der Wert 16,7 Cal. erhalten werden. Alle diese Zahlen sind grösser, als die Neutralisationswärme von gel. NH_3 durch eine gel. S. Daraus ergibt sich, daß man durch Einw. von gel. SS. auf die den Hydramiden isomeren Basen nicht zu dem Ausgangsmaterial zurückgelangen kann. Auch eine konz. S. wird nicht einwirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 343—46. [24/1.].) HESSE.

Ernesto Foglino, *Einwirkung des β -Ketonstureesters auf p-Phenitidin*. Benzoylessigester reagiert mit p-Phenitidin bei 120—130° unter Abspaltung von A. u. B. von Benzoylacetphenitidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, weisse Nadelchen aus A., F. 139—140°, unl. in k. W. Mit Acetessigester reagiert das p-Phenitidin bei 140—150° unter Abspaltung von A. und Aceton und unter B. von dem von WENG-HÖFER beschriebenen p-Diphenetolcarbamid, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. Dasselbe p-Diphenetolcarbamid entsteht neben A. u. einem Keton, wenn statt des Acetessigesters Methylacetessigester, Diäthylacetessigester, Benzylacetessigester und Acetbernsteinsäureester verwendet werden. Ebenso entsteht das Carbamid neben NH_3 aus p-Phenitidin und Benzylacetessigsäureamid. Die allgemeine Gleichung, nach der das p-Phenetolcarbamid entsteht, würde lauten:



(Annali Chim. Farm. 26. 535—41. [Juli 1897.] Turin. Lab. f. pharm. u. toxicolog. Chem.) FROMM.

W. Schaposchnikoff, *Über die Klassifikation der Farbstoffe*. Es giebt bis heute keine festgestellte, von allen angenommene technische Klassifikation der Farbstoffe. Bei der Aufstellung einer solchen Einteilung ist es notwendig, sowohl den chemischen Charakter des Farbstoffes, als auch den Einfluß dieses Charakters auf die Färbemethode zu berücksichtigen. Vf. stellt nach diesem Prinzip ein System auf, das dem WITT'schen nahe steht. Hiernach sind die Farbstoffe in vier große Klassen einzuteilen:

Klasse I. Farbstoffe mit dem Charakter der Säuren. Ihre chemischen Funktionen während des Färbeprozesses äußern sich durch Hydroxylgruppen, welche entweder die auxochrome Gruppe oder den wirksamen Teil der salzbildenden Gruppe bilden. Die Farbstoffe dieser Klasse werden als freie SS. verwendet und zerfallen in zwei Gruppen, je nachdem sie direkt oder mit Hilfe von Beizen färben.

Klasse II. Farbstoffe mit dem Charakter der Salze. Dieselben bleiben während des Färbeprozesses in Form von Salzen u. werden häufig als substantive, direkt färbende Farbstoffe bezeichnet. Die Färbeprozesse dieser Körper sind vom chemischen Standpunkt aus nicht völlig aufgeklärt.

Klasse III. Farbstoffe mit dem Charakter der Basen. Sie sind durch das stickstoffhaltige Chromophor charakterisiert und zeichnen sich auch durch NH_2 -Gruppen als Auxochrome aus. In den Färbeprozessen werden die Salze dieser Farbstoffe durch die reine oder vorgebeizte Faser gespalten, so daß die S. im Bade bleibt, die Farbbase aber sich mit der Faser verbindet.

Klasse IV. Indifferente Farbstoffe. Die Farbstoffe dieser Klasse charakterisieren sich dadurch, daß sie in dem zum Färbende dienenden Lösungsmittel unl. sind. Außerdem sind sie unfähig, sich mit der Faser jeder Art chemisch zu verbinden. Die hierher gehörigen Farbstoffe werden entweder auf der Faser entwickelt, welche letztere also nur die Rolle des Reaktionsgefäßes spielt, oder aber in fertigem Zustande verwendet und mechanisch und oberflächlich durch Ankleben auf der Faser fixiert.

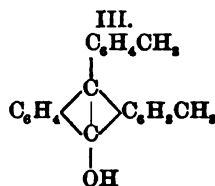
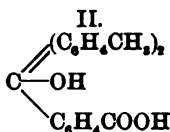
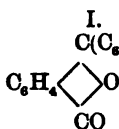
Das System stellt sich hiernach folgendermaßen dar:

Klasse I.		Klasse II.	Klasse III.	Klasse IV.	
Farbstoffe mit dem Charakter der Säuren.		Farbstoffe mit d. Charakter der Salze.	Farbstoffe mit d. Charakter der Basen.	Indifferente Farbstoffe.	
Gruppe 1.	Gruppe 2.	Gruppe 3.	Gruppe 4.	Gruppe 5.	Gruppe 6.
Die im sauren Bade färben.	Die mit Beizen färben.	Die im neutralen, bezw. alkal. Bade färben.	Die im neutralen Bade färben.	Die auf der Faser entwickelt werden.	Die mechan. befestigt werden.
1. Nitrofarbstoffe 2. Die meisten Azofarbstoffe 3. Sulfon- u. d. Triphenylmethan-, Indulin-, Chinolinfarbstoffe, Indigocarmin. 4. Hydrazonfarbstoffe. 5. Chromotrope	6. Einige Azofarbstoffe. 7. Orychinon-, Chinonoximfarbstoffe. 8. Einige Chinonimidfarbstoffe. 9. Oxyketon-, Xanthon-, Flavonfarbstoffe. 10. Phtaleine, Rosolsäurefarbstoffe. 11. Natürliche Farbstoffe.	12. Einige natürliche Farbstoffe. 13. Tetrazofarbstoffe. 14. Thiazolfarbstoffe.	15. Basische Azofarbstoffe. 16. Di- und Triphenylmethanfarbstoffe. 17. Die meisten Chinonimidfarbstoffe. 18. Chinolin- u. Akridinfarbstoffe.	19. Metalle. 20. Unl. Azofarbstoffe. 21. Mineralfarben. 22. Indigo u. Indophenol. 23. Anilinschwarz. 24. Catechu, Bister, Canarin.	25. Albuminfarben.

(Chem.-Ztg. 22. 55—56. 26/1.)

POSNER.

H. Limpricht, Über das Ditolyphthalid. Dieses Homologe des Diphenylphthalids (v. BAeyer) erhält man nach Vf. in fast theoretischer Ausbeute, wenn man, statt

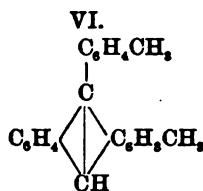
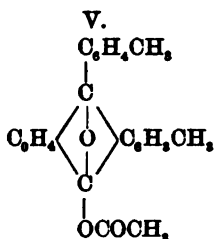
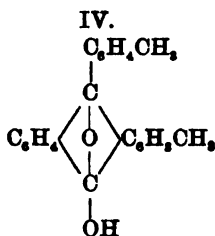


Phthalsäureanhydrid, Phthalylchlorid und Toluol — ein Gemisch gleicher Gewichtsteile — in CS_2 mit Aluminiumchlorid behandelt, das Reaktionsprod., ein am Boden festsetzendes Harz, mit HCl zerlegt und aus A. umkrystallisiert. Das *Ditolyphthalid*,

farbloee Krystalle, F. 116,5°, ist das *Lakton* (I.) einer im freien Zustande nicht existenzfähigen Oxyssäure (II.).

Verbb. des Ditolylphthalids mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin ließen sich nicht gewinnen, beim Kochen mit alkoh. Kali und Zinkstaub entsteht die *Phenyl-ditolymethancarbonssäure*, $C_6H_4 \begin{array}{c} C(C_6H_4CH_2)_2 \\ \diagdown \\ COOH \end{array}$, F. 168°, zl. in A., deren *Äthylester*,

$C_6H_4 \begin{array}{c} C(C_6H_4CH_2)_2 \\ \diagdown \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$, l. in Ä., Bzl. und Essigäther, bei 183° erweichend, bei 197° bis 198° vollständig schm. Mit konz. H_2SO_4 liefert diese S. das *Tolylmethylantranol* (III.), warzenförmige Gebilde, F. 117°, die an der Luft schon sich oxydieren unter B. von *Tolylmethyloxantranol* (IV.). Dieser Körper wird rein durch Erwärmen einer Leg. des Anthranols in Eg. mit Chroms. dargestellt und bildet gelbliche Nadeln, F. 207°, swl. in A., Ä. und Essigäther, ll. in Bzl. und Ohlf. Beim Kochen des Anthranols mit Essigsäureanhydrid geht seine *Acetylverbindung* zum größten Teile in



die des Oxantranols (V.) über, rote Krystallwarzen, bei 87° vollständig geschmolzen. Dest. des Oxantranols, mit Zinkstaub gemischt, im Wasserstoffstrom über mit Zinkstaub imprägnierte Bimseinstücke liefert das *Tolylmethylantracen* (VI.), gelbe Nadeln, F. 191°; dieser KW-stoff geht, in Eg. gel., durch Chroms. wieder in Oxantranol über.

Beim Eintragen von Ditolylphthalid in Salpeters. (D. 1,52) entsteht *Dinitroditolylphthalid*, $C_6H_4 \begin{array}{c} C(C_6H_4NO_2CH_2)_2 \\ \diagdown \\ O \end{array}$, glänzende Prismen, F. 132°, swl. in A. und Ä.

ll. in Bzl., während die Einw. eines Gemisches von Schwefels. und Salpeters. ein

Oktonitroditolylphthalid, $C_6H_4 \begin{array}{c} C[C(NO_2)_2CH_2]_2 \\ \diagdown \\ O \end{array}$, F. 289°, l. in w. Nitrobenzol und

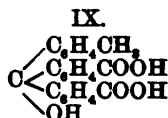
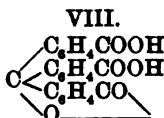
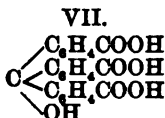
Aceton, zu liefern scheint. Aus der Dinitroverb. läßt sich durch Reduktion mit der berechneten Menge Zinnchlorür das *Diamidoditolylphthalid*, $C_6H_4 \begin{array}{c} C(C_6H_4NH_2CH_2)_2 \\ \diagdown \\ O \end{array}$,

gewinnen, Prismen, F. 192°, fast unl. in Ä. u. Bzl., dessen Chlorhydrat, $C_{12}H_{16}N_4O_2 \cdot 2HCl$, F. 280° unter Zers., swl. in k. W., sowie schwefelsaures Salz, $C_{12}H_{16}N_4O_2 \cdot H_2SO_4$,

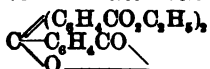
Vf. analysierte. Das *Dioxyditolylphthalid*, $C_6H_4 \begin{array}{c} C[C_6H_4(OH)CH_2]_2 \\ \diagdown \\ O \end{array}$, entsteht beim

Versetzen der sauren Leg. der Diamidoverb. in verd. H_2SO_4 mit Natriumnitrit und darauffolgendem Erwärmen unter Zusatz von Kupferpulver, braunes Krystallpulver, beim Erhitzen sich zers. — Oxydation von Ditolylphthalid zunächst in essigsaurer Leg. mit Chroms. und nachheriger Behandlung des in NaOH l. Oxydationsprod. mit

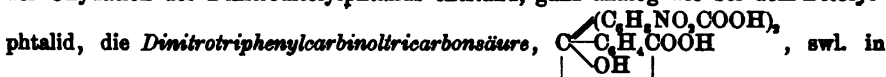
KMnO₄ ergibt die *Triphenylcarbinoltricarbonsäure* (VII.), weiße Nadeln, F. 165°, swl. in Bzl., die, über ihren F. erhitzt, ein Mol. W. unter B. des *Laktons* (VIII.), F. 304°, abgeben. Durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ N.-NaOH bestimmte Vf. die Basicität der



S., erhielt ihr *Natriumsalz*, NaOC(C₆H₅CO₂Na)₃, das beim Kochen die Hälfte seines Natrons verliert, und ein *Silbersalz*, C₂₇H₁₅O₄Ag₃; statt des *Esters* der S. entsteht beim Einleiten von HCl in die absolut alkoh. Lsg. der S. immer der ihres *Laktons*,

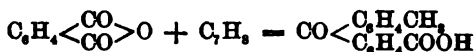


farblose Krystalle, F. 138—139°. Das *Chlorür* der Triphenylcarbinoltricarbons., [HOC(C₆H₅COCl)₃], liefs sich rein nicht gewinnen, doch ergab es mit konz. NH₃ das *Triphenylcarbinoltricarbonsäureamid*, HOC(C₆H₅—CONH₂)₃, lange Prismen, F. 309°, fast unl. in Ä. und Bzl. Nur eine Methylgruppe des Ditolylphthalids zu oxydieren und eine S. (IX.) darzustellen, gelang nicht. Auch bei der Oxydation des Dinitroditolylphthalids entstand, ganz analog wie bei dem Ditolylphthalid, die *Dinitrotriphenylcarbinoltricarbonsäure*,



swl. in Bzl., ll. in A., Ä. und h. W., doch konnte diese S. aus Mangel an Material u. Zeit nicht näher unters. werden. (LIEBIG's Ann. 299. 286—99. 12/1. [27/10. 1897.]) ROTH.

H. Limpricht, *Über die p-Toluylo-benzoësäure und ihre Derivate*. Die *p-Toluylo-benzoësäure* wurde zuerst von FRIEDEL und CRAFTS durch Einw. von Aluminiumchlorid auf eine Mischung von Phthalsäureanhydrid und Toluol erhalten; Vf. stellte die S. auch nach diesem Verf. dar, das fast quantitative Ausbeute liefert. Geringe Mengen von *Ditolylphthalid* bilden sich, doch verläuft die Rk.:



durchaus nicht etwa derart, daß zuerst Ditolylphthalid entsteht und dann erst durch weitere Einw. von AlCl₃ unter Abspaltung von Toluol Toluybenzoës. Diese Säure, schöne, wasserhelle Krystalle (DEECKE), krystallisiert bald mit 1 Mol. W., bald ohne dieses und hat wasserfrei F. 139—140° (FRIEDEL und CRAFTS 146°), ist wl. in sd. W., ll. in konz. A., Ä., Aceton; durch Kaliumpermanganat wird sie zu Benzophenondicarbon., durch konz. H₂SO₄ zu β-Methylantrachinon oxydiert. Toluybenzoësäures Barium, [CH₃C₆H₄COC₆H₄CO₂]₂Ba·4H₂O, in W. wl., *Toluybenzoësäuremethylester*, CH₃C₆H₄COC₆H₄CO₂CH₃, F. 66°, ll. in A. und Bzl. Konz. NH₃ und Zinkstaub ver-

wandeln die S. je nach der Dauer der Einw. in *Tolylphthalid*, C₆H₅CH₂CO₂C₆H₅,

oder *Methylbenzylbenzoësäure*, CH₃CH₂CO₂C₆H₅, schmelzendes Kali zerlegt sie in Benzoës. und p-Toluyls., im zugeschmolzenen Rohr mit gebranntem Kalk erhitzt, giebt sie p-Tolylphenylketon, danach kommt ihr die schon von FRIEDEL u. CRAFTS gegebene Struktur (I.) zu. Phosphorpentachlorid liefert *p-Toluylo-benzoylchlorür*, C₆H₅CH₂COC₆H₄COCl, das sich rein nicht erhalten liefs; beim Erhitzen seiner Lsg. in Toluol mit Aluminiumchlorid entstand *Ditolylphthalid*, das danach, entgegen seiner

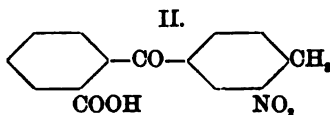
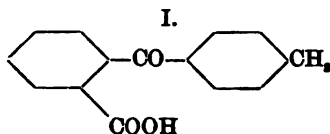
B. aus Phthalylchlorid, die symmetrische Struktur C₆H₅CH₂COC₆H₄CO₂C₆H₅, besitzen

müßte. *p*-Toluylo-benzoësanhydrid, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOCOCH}_3$, farblose Krystalle, F. 102°, bildet sich beim Digerieren entwässelter Toluylobenzoësäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade und liefert, in Bzl. gel., beim Erwärmen mit AlCl_3

Phenyltolylphthalid, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CO}$, F. 106°, das auch aus Benzoylobenzoësanhydrid, Toluol und AlCl_3 gewonnen wurde. Mitbearbeitet von Klossmann.

Beim Eintragen der Toluylobenzoës. in konz. HNO_3 (D. 1,52) entsteht die *Nitro-p-toluylo-benzoësäure*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$, kleine Krystalle, F. 205°, ll. in w. A., Aceton und Essigäther, mit NH_3 und Zinkstaub erwärmt, liefert diese

S. *Amidotolylphthalid*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2-\text{CO}$, oder *Methylamidobenzylobenzoësäure*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, beim Schmelzen mit Kali liefs sich Benzoës. nachweisen, danach ist NO_2 in die Toluylogruppe eingetreten, und kommt der Säure die Struktur II zu.



Derivate der Nitrotoluylobenzoësäure: Bariumsalz, $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}_2]_2\text{Ba}\cdot\text{H}_2\text{O}$, glänzende Krystalle, swl. auch in h. W., *Äthylester*, $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Prismen, F. 122°. Das *Chlorür* liefs sich im Gegensatz zu dem der Toluylobenzoës. leicht rein in farblosen Nadeln, F. 142°, von der Zus. $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COCl}$ gewinnen, beim Digerieren mit konz. NH_3 liefert es das *Nitrotoluylobenzoësäureamid*, $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$, bei 200° sich zers. Das *p-Nitrotoluylo-benzoësanhydrid*, $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOCOCH}_3$, farblose Krystalle, F. 145—146°, liefs sich in ein Tolylnitrotolylphthalid nicht überführen, beim Erhitzen auf 200° spaltet es sich in Acetanhydrid und *Nitrotoluylobenzoësäureanhydrid*, $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOCOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_3$, F. 203°, l. in Toluol. — Die Nitrotoluylobenzoës. läst sich mit der berechneten Menge Zinn und Salzs. zu *Amido-p-toluylo-benzoësäure*, $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, F. 163°, wl. in h. W., sl. in Aceton, reduzieren, deren HCl -Verb., kleine, farblose Krystalle, an W. HCl abgebend, und Silbersalz, feine Nadeln, Vf. beschreibt. Beim Eintragen der Toluylobenzoës. in eine Mischung von konz. HNO_3 und H_2SO_4 entstand ein Gemenge der *Mono-* und *Trinitrosäuren*, die alkoh. Lsg. lieferte Krystalle der Mononitros., aus der Mutterlauge schied sich ein Öl ab, das nach dem Kochen mit W. und Bariumcarbonat Nadeln von *Trinitro-p-toluylo-benzoësäurem Barium*, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}_2]_2\text{Ba}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, swl. in W., unl. in A., absetzte. (LIEBIG's Ann. 299. 300—16. 12/1. [26/11. 1897.]) ROTH.

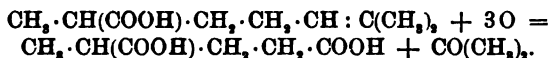
Arthur William Crossley und William Henry Perkin jun., *Zersetzung der Campher Säure durch Schmelzen mit Kali oder Natron*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 107.) Um die Zersetzungsprodd. der Camphers. in möglichst großen Mengen zu erhalten, wurden 5 kg in Mengen von je 500 g mit Kali geschm. Die Schm. wurde in W. gel., angesäuert u. mit Wasserdämpfen destilliert, bis nichts mehr überging. Der Rückstand wurde neutralisiert u. eingedampft. Die mit Alkalisulfaten vermischten Salze der organischen SS. wurden abfiltriert, in W. gel., angesäuert und mit Ä. extrahiert. Es wurden 510 g eines hellgelben Öles A erhalten. Aus der Mutterlauge der Krystalle wurden durch Extraktion 346 g eines dunkelgelben Öles B gewonnen. Die flüchtigen SS. wurden durch fraktionierte Dest. getrennt.

Aus der Schmelze mit Ätzkali wurden als flüchtige SS. erhalten: *Essigsäure*, *Propionsäure*, *Isobuttersäure*, *Isovaleriansäure* u. *Methylisopropylelessäure*. Letztere S. von der Formel $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ hat $K_{\text{p.}}$ 189—191°, giebt ein *Anilid*, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 75°, ein amorphes, unl. Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{COOAg}$, und ein *p-Toluidid*, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, farblose Nadeln, F. 103—104°. Die S. und ihre Derivate sind identisch mit der von PERKIN (J. Chem. Soc. London 69. 1476. 1896) dargestellten Methylisopropylelessigs. (α - β - β -Trimethylpropions.) und deren Derivaten. Zwischen 200 u. 220° gingen 75 g S. über. Das Hauptprod. war die *Säure* $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{COOH}$, Kp. 209—210°, farbloses Öl, giebt ein in PAe. wl. Anilid, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 105—105,5°, und ein weißes, käsiges, unl. Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{COOAg}$. Die S. ist vielleicht die bisher unbekannte *Dimethyläthylpropionsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; sie konnte mit keiner von den acht bisher bekannten Säuren $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ identifiziert werden. Oberhalb 220° geht eine S. der Formel $\text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{COOH}$ über, welche Kp. 230—232° und ein Silbersalz, $\text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{COOAg}$, besitzt. Bei der Oxydation der S. durch Kaliumpermanganat entstehen Bernsteins. und α -Methylglutars. F. 77—78°. Die *Säure* $\text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ist vielleicht *Methylisopropylbuttersäure*, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Durch Fraktionierung der höher sd. S. wurde eine *Säure* $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{COOH}$, Kp. 240—242°, erhalten; das Silbersalz hat die Formel $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{COOAg}$; die Konstitution der S., die nur in kleinen Mengen erhalten wurde, wird vielleicht durch die Formel $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ausgedrückt.

Das Gemenge der nicht flüchtigen SS. wurde mit Acetylchlorid am Rückflusskühler erhitzt, das Acetylchlorid wurde abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Bei 160—170° ging das *Anhydrid der Isopropylbernsteinsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{10} \cdot \text{O}_3$, über, $K_{\text{p.}}$ 164°. Die daraus durch Ätznatron erhaltene *Isopropylbernsteinsäure* (*Pimelinsäure*), $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{O}_4$, hat F. 115—116°. Es gelang nicht, durch Fällung der S. durch PAe. aus Chlf. auf 118° zu erhöhen, weil die S. beim F. langsam in das ölige Anhydrid verwandelt wird. Neben dem Anhydrid der S. wurde bei der fraktionierten Dest. des Prod. der Einw. von Acetylchlorid ein Öl, $K_{\text{p.}}$ 155—230°, erhalten. Aus diesem wurde noch etwas *Pimelinsäure*, F. 115—116°, dargestellt. Das Hauptprod. ist eine neue S., die *Dihydrocamphersture*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18} \cdot \text{O}_4$, F. 105—106°. Das von MAHLA u. TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2153; C. 95. II. 785) bei einem ähnlichen Prozeß erhaltene Gemisch von d-Camphers. u. d-Cistranccamphers. wurde nicht gewonnen. Die Dihydrocamphers. krystallisiert aus h. verd. Ameisens. in nierenförmigen Aggregaten, ist wl. in k., ll. in sd. W. und scheidet sich beim Abkühlen gewöhnlich als Öl ab, das schnell erstarrt. Die S. ist ll. in A., Bzl., Essigäther, Chlf. u. h. PAe. Sie ist inaktiv und hat K. 0,00415, welchen Wert auch die α - α_1 -Dimethyladipins. besitzt, während die Camphers. nur K. 0,0025 hat. Das Silbersalz, $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{COOAg})_2$, ist amorph. Bei der Oxydation mit verd. Salpeters., welche nur schwierig erfolgt, entstanden SS., deren Natur noch nicht genau festgestellt ist. Es gelang nicht, die Dihydrocamphers. durch Schm. von Camphers. mit Ätzkali und Zinkstaub darzustellen. Durch Erhitzen der Dihydrocamphers. mit Essigsäureanhydrid entsteht das *Anhydrid der Dihydrocamphersture*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot \text{O}_3$, F. 103—104°; es wird von sd. W. nur sehr langsam angegriffen und durch Kalilauge in die S. zurückverwandelt. Durch Erhitzen des Anhydrids entsteht unter Abspaltung von CO_2 das *Dihydrocamphoketon*, $\text{C}_9\text{H}_{16} \cdot \text{O}$, eine flüchtige, nach Pfeffermünze riechende Fl., Kp. 180—181°, die mit salzsaurem Semicarbazid das *Semicarbazoxon des Dihydrocamphoketons*, $\text{C}_9\text{H}_{16} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, giebt, weißes, sandiges Pulver, F. 202—203°, fast unl. in W. u. k. A., swl. in sd. A. Mit Hydroxylamin entsteht das *Dihydrocamphoketoxim*, $\text{C}_9\text{H}_{16} : \text{C} : \text{NOH}$, ein Öl. Das Dihydrocamphoketon findet sich auch in der Kalischmelze der Camphers. Durch Oxydation des Dihydrocamphoketons mit verd. Salpeters., D. 1,15, entsteht Bernsteins. und eine *Säure* $\text{C}_8\text{H}_{14} \cdot \text{O}_4$, F. 94°, die mit

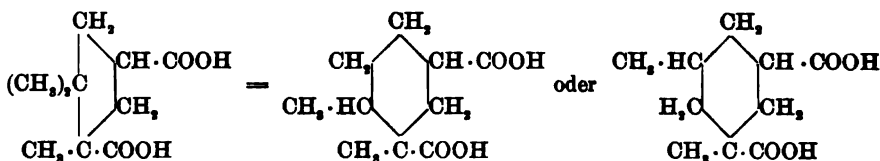
BALBIANO's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1507; C. **95**. II. 365) *Trimethylglutarsäure* identisch ist. Die Anilsäure dieser Verbindung, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, hat F. 159°.

Die Schmelze mit Ätznatron giebt zum Teil andere Prodd., als die Schmelze mit Ätzkali. Während bei dieser aus 5 kg Camphers. 2,3 kg flüchtige SS. entstehen, giebt die Natronschmelze von 4 kg Camphers. nur 715 g flüchtige SS. Unter diesen überwiegen in der Kalischmelze die SS. mit niedrigem Kp. sehr bedeutend, während in der Natronschmelze die höher sd. SS. vorzugsweise vorhanden sind. Es wurden erhalten *Essigsäure*, *Propionsäure* u. *Isobuttersäure*, aber keine Spur von N-Butters. Von den höher sd. SS. fand sich in der Natronschmelze die *Säure* $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Kp. 209—210°, die mit der aus der Kalischmelze erhaltenen S. identisch ist. Auch eine *Säure* $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Kp. 229—230°, fand sich in der Natronschmelze; sie ist wahrscheinlich mit der S. Kp. 230—232° der Kalischmelze identisch. Dagegen fand sich nur in der Natronschmelze, nicht in der Kalischmelze eine *Säure* $\text{C}_6\text{H}_{15} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und neben ihr nur Spuren der in der Kalischmelze vorhandenen S. $\text{C}_6\text{H}_{17} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Die S. $\text{C}_6\text{H}_{15} \cdot \text{COOH}$ hat Kp. 240—242° u. giebt ein Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_{15} \cdot \text{COOAg}$. Sie ist ungesättigt und entfärbt in alkal. Lsg. Permanganat sofort in der Kälte, langsam dagegen eine Lsg. von Brom in Chlf. Es wird bei der Bromierung mehr Brom aufgenommen, als der Formel $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Br} \cdot \text{COOH}$ entspricht. Durch Oxydation, zuerst mit Permanganat in verd. Sodalsg. u. darauf mit Kaliumdichromat in verd. Schwefels. entsteht Essigs. und α -Methylglutarsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, F. 75°. Aus der S. wurde ihre *Anilsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2$, F. 113—115°, dargestellt. Während der Oxydation mit Chroms. tritt ein deutlicher Geruch nach Aceton auf. Es wird dadurch für die S. $\text{C}_6\text{H}_{15} \cdot \text{COOH}$ und für ihre Oxydation die folgende Rk. wahrscheinlich gemacht:



Das Aceton wird dann weiter zu Essigs. oxydiert.

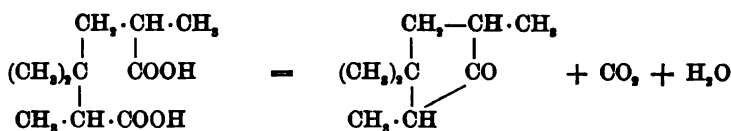
Beim Schmelzen der Camphers. mit Ätznatron entstehen aus 4 kg 700 g nicht flüchtige SS. Unter diesen kommen neben viel *Isopropylbernsteinsäure* (*Pimelinsäure*) und etwas unveränderter Camphers. kleine Mengen von zwei neuen SS. vor. Die eine S. ist isomer mit Camphers. und wird vom Vf. als *Pseudocamphersäure* bezeichnet. Die S. hat die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ u. krystallisiert aus h. W., in dem sie ll. ist, in farblosen sechseitigen Tafeln mit abgestumpften Kanten, F. 119—120°; sie ist ll. in Ä., A. und Bzl., wenig lösl. in PAe. Die Lsg. in verd. Natriumcarbonatlsg. entfärbt Permanganat in der Kälte nicht und in der Wärme langsam. Das Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{COOAg})_2$ bildet einen weißen Nd., das Kupfer- und Bleisalz sind unl., das Bariumsalz ist l., das Calciumsalz ist in k. W. leichter l. als in sd. W. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid wird die Pseudocamphers. in das *Anhydrid* $\text{C}_6\text{H}_{14} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}$ übergeführt; Nadeln, F. 53—54°, swl. in PAe., ll. in anderen organ. Fll., destilliert ohne Zers. Durch Behandlung der Lsg. der S. in Bzl. und Zusatz von Anilin entsteht die *Pseudocampheranilsäure*, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, farblose Krystalle, die, schnell erhitzt, unzersetzt bei 208° schm., fast unl. in W., Bzl. und PAe., ll. in h. A. und Aceton. Mit Schwefels. giebt Pseudocamphers. keine Sulfons, wodurch sie sich von der Camphers. unterscheidet. Ein krystallisiertes Oxydationsprod. konnte durch Behandlung von Pseudocamphers. mit Permanganat u. darauf mit Dichromat nicht erhalten werden. Die Pseudocamphers. ist von allen übrigen Isomeren der Camphers. verschieden; die Vff. glauben, daß bei ihrer B. der Fünfring der Camphers. in den Sechsring übergegangen ist, so daß die Pseudocamphers. ein Derivat der Hexahydroptals. und andererseits eine substituierte Glutars. ist:



Neben der Pseudocamphers. ist in dem mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Teile des Prod. der Natronschmelze von Camphers. ein Sirup enthalten, aus dem eine in W. äußerst leicht l. S. isoliert wurde. Die *Säure* hat die Formel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ und Kp_{760} . 254—257° u. giebt ein unlösl. weißes Silbersalz, $\text{C}_9\text{H}_{14}(\text{COOAg})_2$, mit Calcium und Barium II., mit Kupfer und Blei unl. Ndd. Wiewohl die S. ohne Anhydridbildung unzersetzt destilliert, bildet sie doch beim langen Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$, Kp_{760} . 185—190°. Über die Natur der mit einem Öl verunreinigten S. konnte kein Aufschluss gewonnen werden.



Für die Konstitution der Camphers. stellen die Vf. auf Grund von Unters. über Sulfocamphyls., die noch nicht veröffentlicht sind, die Formel I. auf. Die B. der S. $\text{C}_9\text{H}_{17} \cdot \text{COOH}$, Kp . 240—242°, von der Formel II. erklärt sich durch Abspaltungen an den punktierten Stellen. Bei der B. der Dihydrocamphers. $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ findet Spaltung des Fünfrings der Camphers. zwischen den Gruppen CH_3 und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ und Anlagerung von zwei H-Atomen statt. Für die B. des Dihydrocamphoketons aus Dihydrocamphersäure ist das Schema wahrscheinlich:



(J. Soc. Chem. London 73. 1—44. Januar.)

BODLÄNDER.

William Henry Bentley und William Henry Perkin jun. *Versuche über die Synthese von Camphersäure*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 107). Um aus der Isobutylmethylhydroxyglutars. durch Wasserabspaltung Camphers. oder eine isomere Säure zu erhalten, wurden mehrere Methoden ohne den erwarteten Erfolg geprüft. Bei Dest. des Diäthyläthers der S. wurde A. abgespalten, und es ging bei 290° der Äthyläther des Laktons der Hydroxys. über. Derselbe Ae. entstand auch bei Behandlung des Diäthyläthers mit Phosphorpentoxyd. Durch Schm. der zweibasischen Oxyssäure mit Kali bei 300° entstand nur Isobutylbernsteinsäure. Das Silbersalz der zweibasischen Oxyssäure gab bei der Dest. unter vermindertem Druck nur das Laktone der Oxy.

Zu den früheren Angaben (S. 107) ist noch folgendes nachzutragen: *Isobutyllessigsäure* $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{COOH}$ ist ein farbloses Öl, Kp . 200—201. — Die *Isobutylbernsteinsäure* $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \frac{\text{CH} \cdot \text{COOH}}{\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}}$ bildet farblose Prismen, F. 109°. Dieselbe S. wurde zur

Feststellung der Identität auch dadurch dargestellt, daß 2 g Natrium in 24 g absolutem A. gelöst, mit 25 g Isobutylmalonsäureester und mit 14 g Monochloressigester vermischt wurden. Das Gemisch blieb mehrere Stunden stehen, wurde dann 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, mit W. versetzt u. mit Ae. extrahiert. Bei Dest. der gewaschenen u. getrockneten äth. Lsg. wurde der *Isobutyläthantricarbonsäureester* $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ erhalten; ein farbloses Öl, $K_{p_{25}}$ 170 bis 180°, das, bei gewöhnlichem Druck destilliert, sich zersetzt. Durch Verseifung mit alkoh. Kali entstand die dreibasische S., die bei Erhitzung auf 180—200° unter Entwicklung von CO_2 in Isobutylbernsteinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ überging. Durch Behandlung mit Acetylchlorid und des entstandenen Anhydrids mit Anilin in Bzl. entstand die *Isobutylsuccinanilsäure* $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, schöne Blättchen, F. 138,5°. Dieselbe Anilsäure wurde auch aus der Isobutylbernsteinsäure erhalten, die aus Acetylisobutylbernsteinsäure dargestellt worden war. Die Anilsäure geht bei 5 Min. langem Erhitzen auf 200° in *Isobutylsuccinanil* über, $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \frac{\text{CH}-\text{CO}}{\text{CH}_2 \cdot \text{CO}} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

F. 109°, ll. in A. u. h. PAe., wl. in k. PAe., fast unl. in W. u. verd. Sodalg. Dieselbe Isobutylbernsteinsäure entsteht auch bei der Verseifung von Acetylisobutylbernsteinsäureester mit einem Gemisch von Schwefels., Essigs. u. etwas W.

Bei der Einw. von Cyanwasserstoff auf Isobutylävlins. entsteht α -Isobutyl- γ -hydroxycyanvaleriansäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$; bei deren Verseifung durch Salzsäure entsteht der Äthyläther des Laktons der α -Isobutyl- α -, α -methylhydroxycyglutarsäure. Die durch Verseifung mit Ätzkali daraus dargestellte α -Isobutyl- α -, α -methylhydroxycyglutarsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, hat F. 134° unter Zers., ist wl. in k., l. in w. W. Die Lsg. scheidet beim Kochen das Laktone ab. Das Silbersalz $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Ag}_2\text{O}_5$ ist eine weiße, amorphe, unl. Substanz. Das Salz giebt mit Äthyljodid den *Isobutylmethylhydroxycyglutarsäureester*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$; ein Öl, das bei Dest. unter gewöhnlichem Druck in den Äthyläther der Laktonsäure übergeht. Bei der Behandlung des Isobutylmethylhydroxycyglutarsäureesters mit Phosphorpentoxyd entstand der Äthylester der Laktone. unter Abspaltung von A. Durch Schm. von Isobutylmethylhydroxycyglutarsäure mit Ätzkali entstand das *Laktone der Isobutylmethylhydroxycyglutarsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, Prismen F. 80°.

Bei der Einw. von Cyanwasserstoff auf Isobutylävlins. entsteht neben der Isobutylhydroxycyanvaleriansäure ein Öl. Bei dessen Behandlung mit HCl in alkoh. Lsg. entsteht *Isobutylävlinsäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, $K_{p_{25}}$ 150—160°, welches mit salzsaurem Semicarbazid ein Semicarbazon, F. 185°, giebt. Aus dem Ester wurde durch vierstündiges Kochen mit W. am Rückflusskühler eine *einbasische Säure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6$ erhalten; schöne rhombische Krystalle. Das Silbersalz hat die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{AgO}_6$. Die S. entsteht aus der Isobutylävlinsäure nach der Gleichung:



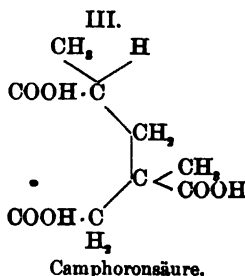
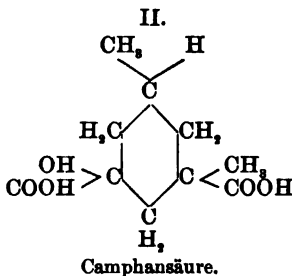
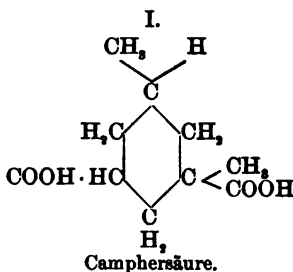
Außer dem Ester wurde aus der öligen Substanz durch Verseifen mit Ätzkali das *Laktone der Isobutylmethylhydroxycyglutarsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, F. 75—80°, erhalten.

Bei der Darst. von Isobutylmalonsäureester entstand als Nebenprod. der *Diisobutylmalonsäureäthylester*, $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2]_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, dickes, farbloses Öl, K_p 245 bis 255°. Der Ester wurde auch durch Zusatz von 30 g Isobutylbromid zu einer Lsg. von 4,6 g Natrium in 55 g absolutem A. und Erwärmung mit 45 g Isobutylmalonsäureester am Rückflusskühler erhalten. Die durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge daraus abgechiedene freie *Diisobutylmalonsäure*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}(\text{COOH})_2$, bildet dicke Prismen, F. 145—150°, ist fast unl. in W. und Bzl., ll. in A. u. h. PAe., awl. in k. PAe. Bei der Erhitzung spaltet die S. CO_2 ab u. geht in *Diisobutyllessigsäure* über; $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$, zähes, farbloses Öl von schwachem Geruch, $K_{p_{25}}$ 225—230°, giebt mit Phosphortrichlorid *Diisobutylacetylchlorid*, $\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{COCl}$, farb-

lose, stechend riechende Fl., Kp_{20} , 95° , die mit Anilin in Ae. *Diisobutylacetamid* bildet; $CH(C_4H_9)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Nadeln F. 111° , l. in Bzl., A. u. h. PAe., wl. in k. PAe. Das analog dargestellte *Diisobutylaceto-p-toluidid*, $CH(C_4H_9)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, krystallisiert aus PAe. in prismatischen Nadeln, F. $140-141^\circ$, wl. in k. PAe., ll. in A., Chlf. u. Bzl. Durch Zusatz des Säurechlorids zu konz. was. NH_3 , entstand das Diisobutylacetamid $CH(C_4H_9)_2 \cdot CO \cdot NH_2$, kleine Nadeln, F. $120-121^\circ$, all. in A., unl. in W. u. Petroleum.

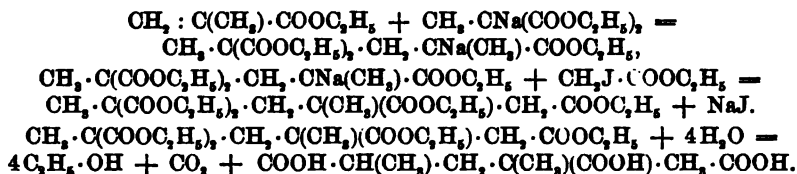
Wiewohl der Kp. des oben erwähnten Acetylisobutylbernsteinsäureesters konstant ist, stellte sich doch heraus, daß derselbe immer mit einer durch HCl nicht verseifbaren bromhaltigen Substanz verunreinigt ist. Die Verunreinigung besteht aus dem *Bromdiisobutylessigsäureäthylester*, $C(C_4H_9)_2 \cdot Br \cdot COOC_2H_5$, Kp_{27} , $138-140^\circ$. Bei dessen Verseifung mit alkoh. Kalilauge entsteht die α -Hydroxydiisobutylessigsäure, $OH \cdot C(C_4H_9)_2 \cdot COOH$, haarförmige, schöne Krystalle, F. $123-124^\circ$, ll. in h. PAe., wl. in k. PAe. Die S. ist der α -Isopropyl- β -isobutylhydracryls. von WOHLBRÜCK u. HANTZSCH isomer. Neben der S. fand sich in dem Verseifungsprod. des bromhaltigen Esters die *Isopropylisobutylacrylsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, Kp_{25} , 153° , Kp_{60} , $240-241^\circ$, fast unl. in W., ll. in verd. Sodalg.; die Lsg. entfärbt Permanganat ziemlich schnell, Bromlsg. langsam. Das Silbersalz, $C_{10}H_{17}AgO_2$, ist ein weißer, käsiger Nd.; Chlorbarium giebt in der Lsg. des Ammonsalzes keinen Nd., Chlorcalcium giebt einen in W. zl. krystallinischen Nd., Kupfersulfat und Bleiacetat geben weiße käsige Ndd. Wahrscheinlich ist Isopropylisobutylacryls. mit der *Amydecylensäure* identisch, die BORODIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 481. 1872) durch Oxydation von Diisovaleraldehyd erhielt. (J. Chem. Soc. London 73. 45-67. Januar.) BODLÄNDER.

Samuel Barnett Schryver, *Synthese einer Isomeren der Camphoronsäure*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 108.) Der Vf. nimmt an, daß die *Camphersäure* ein Derivat des m-Dimethylhexamethylens ist und die Konstitution I. besitzt. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß nur ein Monobromderivat der Camphersäure durch Phosphor und Brom entsteht. Es tritt Brom nach HELL, AUWERS u. a. immer zur Carboxylgruppe in α -Stellung, und in der Formel des Vf.'s hat nur ein ersetzbares H-Atom diese Stellung. Wird eine Hydroxylgruppe durch



ein Bromatom substituiert, so entsteht eine Laktons., u. es muß deshalb das Bromatom zur zweiten Carboxylgruppe γ -Stellung einnehmen. Die B. der *Camphoronsäure* (III.) ergibt sich aus folgenden Formeln:

Um Camphorons. darzustellen, wurde Methylakrylsäureäther mit Natriummethylmalonsäureester erhitzt, und das Natriumadditionsprod. wurde, ohne isoliert zu werden, mit Jodessigester behandelt und hydrolysiert:



Durch Behandlung von Hydroxyisobutters. mit A. und HCl wurde der *Hydroxyisobuttersäureäthylester*, Kp. 145—155°, dargestellt, mit PCl_5 erwärmt und durch fraktionierte Dest. von den Phosphorverbb. getrennt; das Destillat wurde mit verd. Kaliumcarbonatlg. ausgeschüttelt. Darauf wurde das Prod., der *Methylakrylsäureäthylester*, in der oben angegebenen Weise weiter behandelt. Die entstandene Säure bildet wie Camphorons. ein in Essigs. unl. Bleisalz, welches aus saurer Lsg. abgeschieden u. in äth. Suspension durch H_2S zers. wurde. Es wurde bei Verdunstung des Ä. eine sirupöse S. erhalten, die auch durch Überführung in das Silbersalz und dessen Zers. durch H_2S nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bei der Auflösung der S. in konz. Salpeters. fand geringe Oxydation statt. Die Lsg. wurde sofort mit der gleichen Menge W. verd. Es schieden sich Krystalle aus, die aus wasserfreiem Ä. umkrystallisiert wurden. Die *Säure* $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_7$ bildet weiße, mkr. Krystalle, F. 137°. Auch Camphorons. wird durch Königswasser zu Oxycamphorons. oxydiert. — Da inzwischen PERKIN jun. und THORPE die wahre Camphorons. auf anderem Wege dargestellt haben, beabsichtigt der Vf. nicht, die Unters. fortzusetzen. (J. Chem. Soc. London 73. 68—71. Januar.)

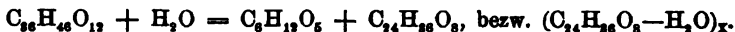
BODLÄNDER.

Th. van Waveren, *Beiträge zur Kenntnis des Helicins* (vergl. SCHMIDT, Arch. der Pharm. 235. 536; C. 97. II. 1075). Wenn man auf je 5 g Cl-, Br- oder Jodsalicin (vergl. VISSER, Arch. der Pharm. 235. 544; C. 97. II. 1075) 50 g k. HNO_3 vom D. 1,16, der einige Tropfen rauchende HNO_3 zugesetzt wurden, einwirken läßt, so lösen sich diese Salicine langsam auf, und nach einiger Zeit scheiden sich gallertartige Massen aus, welche, mit W. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet, weiß, amorphe, bei 250° noch nicht schm. Prodd. darstellen, die in den üblichen Lösungsmitteln unl. sind. Diese Körper sind jedoch nicht als substituierte Helicine, wie man erwartet hatte, sondern als *Dihalogensubstitutionsprodukte* des *Helicoidins*, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{X}_2\text{O}_{14}$ (X = Cl, Br, J), anzusprechen u. spalten sich erst beim Kochen mit 16%ig. H_2SO_4 schwierig in Glucose und die entsprechenden m-Halogensalicylaldehyde u. Halogensaliretine. — *m-Bromhelicin*, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{Br})^2(\text{CHO})^2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)^4$, entsteht, wenn man die nach obigem Verf. erhaltene Lsg. von Bromsalicin in HNO_3 direkt vor Ausscheidung der gallertartigen Massen mit W. verd., mit NH_3 neutralisiert u. zur Krystallisation eindampft. Weiß, Nadeln aus h. W., F. 160°. Gibt beim Kochen mit 2 1/2%iger H_2SO_4 glatt Glucose und m-Bromsalicylaldehyd. — Chlor- und Jodhelicin ließen sich auf diesem Wege nicht glatt und frei von anderen Verbb. darstellen. Durch Einw. von Br auf Helicin (nach PIRIA) erhält man kein reines Bromhelicin. — *Chlorhelicin*, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{Cl})^2(\text{CHO})^2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)^4$, bildet sich direkt in Krystallen durch langsames Einleiten von Cl in eine gesättigte Helicinlg. bei 0°. Weiß, Nadeln aus sd. W., F. 166°, welche sich aus h. was. Lsgg. zunächst gallertartig abscheiden und erst nach einiger Zeit krystallinisch werden. Geben nach einstündigem Kochen mit

3%ig. H_2SO_4 glatt Glucose und m-Chlorsalicylaldehyd. — *Jodhelicin* konnte weder durch Einw. von Chlorjod auf wss. Helicinlg., noch mit HNO_3 , wie oben, einheitlich erhalten werden. (Arch. der Pharm. 235. 561—66. 31/12. 1897. Marburg. Pharm. heem. Univ.-Inst.)
v. SODEN.

J. Gadamer, *Über den Ursprung des Allylsenföles aus der Wurzel von Cochlearia Armoracia (Meerrettig)*. Um die Entstehung von Allylsenfö auf die Anwesenheit von *Sinigrin* (= myronsaures K) im Meerrettig zurückzuführen, hat Vf. getrocknete, pulverisierte Wurzeln in ähnlicher Weise, wie schwarzen Senfsamen (Arch. der Pharm. 235. 44; C. 87. I. 501) auf Sinigrin verarbeitet. Es gelang zwar nicht, Sinigrin zu isolieren, jedoch konnte dessen Silberammoniakverb. ($C_6H_5NAg_2S_2O_4 + 2NH_3$) dargestellt werden, wodurch die Ggw. des Glykosids ziemlich sicher erwiesen ist. Die erhaltenen durch Dialyse gereinigten Glykosidextrakte geben zudem eine reine Kaliumflamme. Im Meerrettig wurde ferner Rohrzucker aufgefunden. (Arch. der Pharm. 235. 577—81. 31/12. [20/10.] 1897. Marburg.)
v. SODEN.

Arnaud, *Untersuchungen über das Ouabain*. Das Ouabain (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 107. 1162; C. 89. I. 201) bildet beim Krystallisieren oder Verdampfen der wss. Lsg. drei verschiedene, kryst. Hydrate, und zwar je nach der Temperatur (zwischen 10 und 20°, gegen 30° und gegen 60°). Das erstere enthält, wenn man die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 107. 1011; C. 88. 980. 1099) entwickelte Formel $C_{20}H_{40}O_{11}$ annimmt, 9 Mol. H_2O , bildet quadratische Krystalle, $a : c = 1 : 1,6003$ (WYROUBOFF), verliert im Exsikkator in Ggw. von H_2SO_4 2 Mol. H_2O unter B. des früher beschriebenen Hydrats. Das bei 30° entstehende Hydrat enthält 4, das bei 60° entstehende 3 Mol. Krystallwasser. Drehungsvermögen des Ouabains in 1%ig. wss. Lsg.: $[\alpha]_D = -30,6^\circ$. 100 ccm H_2O l. bei 30° 1,57 g, bei 14,5° 0,93 g, bei 8° 0,66 g wasserfreies Ouabain. Bei der Hydrolyse des Ouabains mit verd. H_2SO_4 oder HCl bei 100—110° entsteht *Rhamnose* u. ein rotes Harz, anscheinend ein Polymerisationsprod. des zweiten, bei der Hydrolyse gebildeten Spaltungsprod. Das nicht polymerisierte Prod. konnte noch nicht erhalten werden. Da die Menge *Rhamnose* 29,7—30,6% beträgt, so kann die Hydrolyse durch die Gleichung:



Bei der Einw. von konz. HNO_3 auf Ouabain entstehen amorphe, in W. unl. Nitroprodd., beim Erhitzen große Mengen Oxals. Mit verd. HNO_3 erhält man in geringer Menge kryst. Nitroderivate. — Br wirkt energisch ein, Alkalien bilden Additionsverbb. mit Ouabain. — Bei der Einw. von k. Essigsäureanhydrid (kein Überschuss) auf Ouabain und beim Erhitzen mit demselben auf 80° entstehen amorphe Acetylverbb. Mit einer großen Menge Essigsäureanhydrid auf 30—70° erhitzt, giebt das Ouabain eine kryst. *Acetylverbindung*, $C_{30}H_{50}(C_2H_3O)_2O_{11}$, Blättchen, F. 270 bis 275°, unl. in W., ll. in w. A. und in Essigs. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 346 bis 349. [24/1.*].)
HESSE.

Henri Hérissay, *Über das Drehungsvermögen des Cocainchlorhydrats*. Vf. bestimmte das Drehungsvermögen verschiedener Handelsprodd. bei 14—16° in 2%ig. wss. Lsgg. — Drei Muster zeigten $[\alpha]_D = 71,66^\circ$, zwei Muster = $-70,83^\circ$. Eines der ersteren Muster zeigte, aus absol. A. umkrystallisiert u. über H_2SO_4 getrocknet, $[\alpha]_D = -71,95^\circ$. In einer 8%ig. wss. Lsg. sank das Drehungsvermögen auf $-69,15^\circ$. ANTRICK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 287; C. 87. 466) hat seine Bestimmungen in verd. alkoh. Lsg. vorgenommen und falsch interpretiert; die gefundenen Zahlen sind in Wirklichkeit nur etwas niedriger, wie die des Vf.'s, was wahrscheinlich auf geringe Verunreinigungen des untersuchten Cocainchlorhydrats zurückzuführen ist. Die Angabe des französischen Codex $[\alpha]_D = -52,5^\circ$ ist nach obigen Befunden falsch. —

Ein mehrstündiges Erhitzen einer 2%igen wss. Cocainchlorhydratlsg. auf 100° hat auf das Drehungsvermögen keinen Einfluß. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 59—61. 15/1.)
v. SODEN.

Eduard Gildemeister u. Karl Stephan, Beiträge zur Kenntnis der ätherischen Öle. VI. *Mandarinöl*, aus Früchten von *Citrus madurensis* Loureiro gepreßt (Messina), D¹⁵. 0,855, optische Drehung bei 16° = +69° 54'. Besteht hauptsächlich aus Rechts-Limonen u. enthält wahrscheinlich geringe Mengen Citral u. Citronellal. — *Culilawanöl*, aus der Rinde von *Cinnamomum Culilawan* Bl. destilliert (Ausbeute 4%), D. 1,051, enthält ca. 60% *Eugenol* u. neben wenig *Methyleugenol* noch geringe Mengen von terpineolartig riechenden Ölen, deren Kp₁₀ 100—125° ist. — *Rosmarinöl* (vgl. S. 258). Das im Öl vorhandene Pinen ist hauptsächlich Rechts-Pinen. — Öl aus den Früchten von *Schinus molle* L. (Mexiko) destilliert (Ausbeute 5,2%), D. 0,8505, optische Drehung bei 17° = +46° 4'. Besteht in der Hauptsache aus *Phellandren*, viel Rechts-, wenig Links-Phellandren u. aus geringen Mengen Carvakrol. Vielleicht sind auch Spuren von Pinen anwesend. (Arch. der Pharm. 235. 582—92. 31/12. [3/11.] 1897. Leipzig. Lab. v. SCHIMMEL & Co.)
v. SODEN.

H. Beckurts u. J. Tröger, Über das ätherische Öl der Angosturarinde. II. Mitteilung (Arch. der Pharm. 235. 518; C. 97. II. 1076). Das aus dem Galipenalkohol, bezw. aus dem Rohöle durch Wasserentziehung mittels Essigsäureanhydrid gewonnene rechtsdrehende *Galipen* ist nicht als solches im Öle enthalten, sondern ein Invertierungsprod. des natürlich vorkommenden linksdrehenden Sesquiterpens. Man kann letzteres jedoch erhalten, wenn man an Stelle von Essigsäureanhydrid zur Wasserabspaltung Phosphorsäureanhydrid benutzt (eintägiges Erhitzen auf dem Wasserbad). Das so gewonnene Sesquiterpen hat im allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie das Rechts-Galipen, dreht jedoch —10° (100 mm-Rohr) und giebt mit Eg.-HBr, bezw. HCl keine festen, sondern ölige Additionsprodd. — Bei der Fraktionierung des Angosturarindenöles wurden auch optisch-inaktive Fraktionen erhalten. Aus denselben konnte mit P₂O₅ ein optisch-inaktives Sesquiterpen erhalten werden. — Vers., durch Eg. u. verd. H₂SO₄ (nach WALLACH u. WALKER, LIEBIG's Ann. 271. 285; C. 92. II. 782) aus dem Rechts-Galipen einen Alkohol mittels Wasseranlagerung zu erhalten, waren erfolglos; das Rechts-Galipen wurde dabei nur in inaktives Sesquiterpen umgewandelt. Dasselbe negative Resultat wurde auch bei Anwendung von rohem Angosturarindenöl erhalten. Im letzteren Falle resultierte ein schwach rechtsdrehendes (+8,5°) Sesquiterpen, welches, wie auch das obige inaktive Sesquiterpen, mit Eisessigbromwasserstoff kein festes Additionsprod. lieferte. (Forts. folgt.) (Arch. der Pharm. 235. 634 bis 640. 31/12. [18/12.] 1897. Braunschweig. Chem. pharm. Lab. d. Techn. Hochsch.)
v. SODEN.

Duyk, Über ätherische Öle in chemischer und industrieller Beziehung. (Forts. von J. Pharm. Chim. [6] 4. 491; C. 97. I. 165.) *Ostindisches Sandelholzöl*. Ausßer den bekannten Prüfungsmethoden empfiehlt Vf. noch die Dest. im Vakuum. Von reinem Öl sd. 95,5% bei 14 mm Druck zwischen 155—170°. — *Nelkenblütenöl*. Die kritische Lösungstemperatur (nach CRISMER, Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 1895. 1; C. 95. II. 1059) von einem guten Öle liegt bei Anwendung von 50-gradigen A. nicht über 120°, von Eugenol bei 103°. (Forts. folgt.) (J. Pharm. Chim. [6] 7. 74—79. 15/1.)
v. SODEN.

H. Haensel, Mitteilungen über einige ätherische Öle. *Beifußöl* von *Artemisia vulgaris* (Ausbeute 0,22%) zeigte D. 0,9012, [α]_D der 10%ig. alkoh. Lsg. bei 20° = +0,05°, Refraktometerzahl bei 20° = 78,7°, Brechungsindex bei 20° = 1,477. — *Lemongrasöl*, aus Deutsch West- und Ostafrika, von *Adropogon citratus*, unterscheidet sich wesentlich von ostindischem Lemongrasöl, D. 0,8953, minimale Linksdrehung,

Refraktometerzahl bei 20° = 80,9, Brechungsindex bei 20° = 1,4789. (Handelsaber. Pirna a/E.; Pharm. Ztg. 43. 57. 22/1.) v. SODEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Demoussy, *Über die Oxydation von Ammoniakverbindungen durch Bodenfermente*. Vf. hat untersucht, wie sich einige organische Amine bei Ggw. von Bodenfermenten verhalten. Kulturkolben, welche 100 ccm H₂O, 1 g kohlena. Kalk, 0,1 g Kaliumphosphat u. so viel *Methylamin* enthielten, wie 0,01 g N entspricht, wurden sterilisiert, mit einigen Partikeln Gartenerde beschickt und auf 30° erwärmt. Nach vier Tagen gab die Fl. mit NESSLER'schem Reagens einen rotbraunen Nd. Um die B. von NH₃ deutlicher darzulegen, wurde die Fl. nach Zusatz von 1 Tropfen H₂SO₄ und von etwas Bimstein zur Trockne verdampft, der Verdampfungsrückstand mit Natronkalk gemischt und das Gemenge in eine Glasröhre eingeschmolzen. Bei gelindem Erhitzen erhält man ein Gemenge der betreffenden Base mit Luft. Verfährt man auf diese Weise mit einer Methylaminlg., welche nicht der Einw. der Bodenfermente unterworfen worden war, so erhält man ein Gas, welches im Eudiometer unter B. von CO₂ verbrennt. Das Amin wird also durch Natronkalk nicht in NH₃ verwandelt. Bei der Verbrennung eines Gases, welches bei einem 8 Tage dauernden Kulturversuch gewonnen worden war, konnte aber nur NH₃ erhalten werden. Monomethylamin wird also bei der Einw. der Bodenfermente vollkommen in NH₃ verwandelt.

Beobachtet man die Kulturen, bei welchen sich NH₃ gebildet hat, weiter, so sieht man am sechsten Tage Nitrite erscheinen, dann nach zwei Wochen verschwinden, um den Nitraten Platz zu machen. — Vf. nimmt an, daß diese Umwandlung des Methylamins in NH₃ und in Nitrate von einer Oxydation herrührt. Denn im Vakuum reagieren die Fermente nicht auf das Amin, und in einer abgeschlossenen Atmosphäre bildet sich nur wenig NH₃ unter Absorption von O und B. von CO₂. —

Mit *Trimethylamin* wurden analoge Verss. angestellt. Erst nach 13 Tagen entstehen Spuren von NH₃. Am 18. Tage war die Base noch nicht vollständig umgewandelt, einige Tage später wurde aber nur NH₃ erhalten. Kulturen im Vakuum beweisen, daß die Ggw. von O zur B. des NH₃ notwendig ist. Der langsamere Verlauf der Oxydation des Trimethylamins dem Monomethylamin gegenüber ist auf das kompliziertere Mol. und vielleicht auch auf eine schädliche Einw. des Trimethylamins auf die Fermente zurückzuführen. Bei der Oxydation des Trimethylamins wurde die B. von Monomethylamin nicht beobachtet.

Vf. liefs ferner die Fermente auch auf *Anilin*, *Pyridin* u. *Chinolin* einw. Die Oxydation dieser Basen erfolgt sehr langsam. Erst nach 18 Tagen zeigen sich Spuren von NH₃ in der sehr verd. Anilinlg. (5 mg N pro 100 ccm Fl.), erst nach einem Monat wardie Ggw. von NH₃ zweifellos. Bei einer doppelt so starken Anilinlg. (10 mg N auf 100 ccm Fl.) war die B. von NH₃ erst nach 2 Monaten sichtbar. — *Pyridin* ist noch widerstandsfähiger. Nach 2 Monaten erst wurden in der verd. Leg. (5 mg N auf 100 ccm Fl.) das NH₃ sichtbar; mehr als drei Monate mußten vergehen, damit in der doppelt so starken Leg. die B. von NH₃ beobachtet werden konnte. Bei *Chinolin* entstehen erst nach 4 Monaten Spuren von NH₃. — Die Umwandlung der verschiedenen Amine in NH₃ ist also um so schwieriger, je komplizierter das Mol. ist. Es wird dadurch begreiflich, daß die Ammoniakbildung und die Nitrifikation der stickstoffhaltigen Substanz des Bodens so langsam erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 253—56. [17/1.*].)

HESSE

L. Martin, Filtrierapparat zur Ausführung von Versuchen mit Toxinen. Das Filter soll dazu dienen, in kurzer Zeit eine Anzahl steriler Filtrate zu liefern. Es besteht aus einem in ein Rohr auslaufenden Kugelaufsatz, der durch einen Pfropfen *b* mit einer Chamberlandkerze verbunden ist. Letztere besitzt nicht den Tubus der gewöhnlichen Chamberlandapp. Da, wo das Rohr in die Kerze eindringt, ist diese außen u. innen ca. 5 cm lang gefirnist. Das Filter sitzt mittels Wattebauschs in einem Reservoir zum Auffangen des Filtrates; das Reservoir selbst ist, wie die Fig. 44 darstellt, ein oben verjüngter Cylinder von der Form der Reagiergläser. Das Ganze wird mittels Kautschukstopfens *B* in eine Saugflasche eingeführt. Das Reservoir u. Filter mit Kugelrohr werden einzeln durch trockene Hitze sterilisiert und vor dem Gebrauch unter Vermeidung von Infektionen zusammengestellt. (Ann. Inst. PASTEUR 12. 47—48. 25/1.)

PROSKAUER.

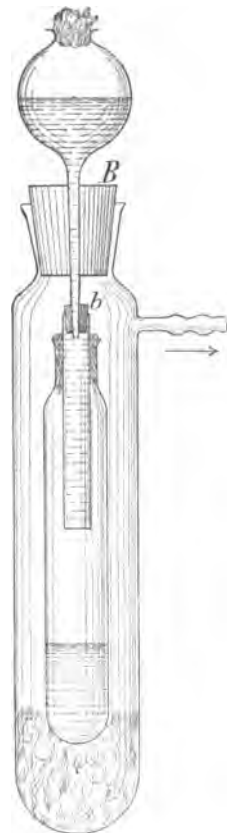


Fig. 44.

S. A. Sewerin, Die im Mistе vorkommenden Bakterien und deren physiologische Rolle bei der Zersetzung desselben. III. Mittlg. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 1. Nr. 3 und 22/23; C. 96. I. 378). Pferdemist entwickelte, unter Luftabschlufs aufbewahrt, im Verlaufe von 10 Monaten Gas, welches wahrscheinlich ein Gemenge von Methan und Wasserstoff war. Nach Verlauf dieser Zeit wurde eine bakteriolog. Unters. dieses Mistes veranstaltet. Dabei wurden isoliert und genauer untersucht sieben Reinkulturen, unter denselben vier aërobe, eine fakultativ anaërobe und zwei streng anaërobe. Von den vier aëroben gehörte die eine zur Art der Streptothricheen, die zweite war vom Vf. schon früher beschrieben worden, die dritte war eine nicht verflüssigende Fluoreszensart, die vierte eine nicht näher bestimmte Stäbchenart mit Fähigkeit, Endosporen zu bilden. Das fakultativ anaërobe Bakterium war der *Bacillus pyocyaneus*. Die Anaëroben waren überhaupt noch nicht beschrieben worden, weshalb Vf. ihre morphologischen und biologischen Eigenschaften in vorliegender Abhandlung bespricht. Außerdem erfahren wir vom Vf. näheres über den isolierten Streptothrix.

Die physiologische Seite der Verss. betreffend, sei bemerkt, daß Vf. eine aus Pferdekot, Stroh u. Pferdeharn bestehende Nährfl. mit einer aus Pferdemist isolierten Kokkenart (*Bac.* Nr. 7), ferner mit *Bac. pyocyaneus* und einem *Coccus* (Nr. 8) der Reihe nach impfte und die sich vollziehende Gärung studierte.

Die Bakterien Nr. 7 und 8 spielen bei der Oxydation der organischen Stoffe des Mistes eine höchst unbedeutende Rolle. Nr. 8 äußerte sogar überhaupt keine Oxydationsthatigkeit, da die von ihm produzierte CO_2 eine nur geringe war, u. sich eine stattgefundenе Entw. des Mikroorganismus in der Fl. nicht nachweisen liefs. Die Kultur Nr. 7 entwickelte sich zwar im Nährsubstrat, lieferte auch CO_2 -Produktion, die Menge derselben war aber eine verhältnismäfsig beschränkte. Dagegen veranlafste der *Bac. pyocyaneus* eine sehr energische CO_2 -Entw.; daneben trat NH_3 auf. Dieser letztere *Bacillus* vermag aufer Denitrifikation auch noch die ammoniakal. Gärung

des Harnes hervorzubringen. Andere Verss. mit den vom Vf. isolierten Bacillen Nr. 1 u. 3 (*Vibrio denitrificans*) — die Nährfl. enthielt diesmal keinen Harn — zeigten, daß beide Mikroben im stande sind, „die organ. Stoffe des festen Bestandteils im Dünger“ zu zerstören; wahrscheinlich zers. diese Mikroorganismen nur den Kot u. lassen den Harn unberührt.

Vf. erläutert schliesslich noch den Einfluss, welchen die Ggw. des Harnes im Mist auf das Fortkommen und die Lebensthätigkeit der verschiedenen Bakterien ausübt; er zeigt, daß gewisse Mikroorganismen im Mist ohne Harn nicht vegetieren und den Kot nicht oxydieren, daß bei der Gärung des Mistes der Harn nicht nur als Material für die Lebensthätigkeit der Mikroben der Harngärung dient, sondern auch als Vermittlererreger funktioniert. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 628—33. 706—18. Dez. 1897. Lab. bakter.-agron. Stat. K. Russ. Akklimat.-Ges. für Pflanzen u. Tiere. Moskau.)

PROSKAUER.

Hjalmar Jensen, *Das Verhältnis der denitrifizierenden Bakterien zu einigen Kohlenstoffverbindungen*. (Schluß zu Seite 268.) Nach den Verss. mit Reinkulturen folgten solche mit „Rohkulturen“, d. h. es wurde die Nährfl. mit Gartenerde, Pferdemist, Kuhkot und Stroh infiziert. Bei den Verss. mit Erde wurden 50 g durch $\frac{1}{2}$ mm-Sieb geschlagene Erde mit 100 ccm einer 2%igen Nitratlsg. übergossen, und nachher wurden verschiedene Mengen Glycerin (0 g, 0,5, 2,0 u. 5,0 g) zugesetzt. In der glycerinfreien Fl. trat keine Gärung, keine Schaumbildung u. keine Denitrifikation ein, dagegen war Schaumbildung u. Denitrifikation in den glycerinhaltigen Fl. vorhanden. Bei Überschufs von Salpeter und nicht genügender Menge von Glycerin wurde die Nährfl. „glycerinhungrig“, wenn das vorhandene Glycerin verbraucht war, bei Überschufs von Glycerin aber „salpeterhungrig“. Ein erneuter Zusatz von Glycerin, bezw. Salpeter half dem Hunger ab. In den Mischkulturen wird zweifellos das Glycerin, das für die Reinkulturen eine schwer- oder nicht brauchbare C-Quelle war, durch Fäulnisbakterien zerlegt, und die Prodd. dienen den denitrifizierenden Bakterien als C-Quelle, und zwar als Energiequelle zur Zerlegung der Salpetermoleküle. — Stroh zeigte das gleiche Verhalten wie Erde, nur noch deutlicher, weil es eine nur sehr geringe Menge der von diesen Mikroben assimilierbaren C-Verbb. enthält, und die Zers. des Strohes durch Fäulnisbakterien verhältnismäßig langsam vor sich geht. Die Notwendigkeit der Ggw. einer C-Quelle zeigte sich u. a. bei einem Vers., bei dem durch eine zufällige Infektion u. sehr üppiges Wachstum von *Penicillium* das sofort zugesetzte Glycerin verzehrt worden war. Hier war die Salpeterzerstörung gar nicht zu Ende geführt, da der Schimmelpilz alle assimilierbaren C-Verbb. verbraucht hatte, und ohne solche tritt keine Denitrifikation ein.

Vf. stellte ferner fest, daß die Gärung von Pferdemistkulturen größer als diejenige von Kuhkotkulturen und die Gärungsintensität proportional mit der angewandten Menge von Mist war. Dieses ungleich starke Gärvermögen hängt von der Menge der den Bakterien zur Verfügung stehenden assimilierbaren C-Verbb. ab. Letzteres wird durch die Thatsache bewiesen, daß Glycerinzusatz zu Kuhkotkulturen das Gärvermögen derselben gegenüber den Pferdemistkulturen stark zu erhöhen vermochte. Verss., welche mit sterilisiertem Mist und Reinkulturen im Vergleich zu unsterilisiertem Mist angestellt wurden, führten zu dem Resultate, daß der Pferdemist eine größere Menge von schwer assimilierbaren C-Verbb. besitzt als der Kuhkot. Da die starke Schaumbildung der Pferdemistkulturen bei den mit Reinkulturen geimpften Verss. später eintrat, als bei den mit Kotfl. geimpften, so folgert Vf. daraus, daß die schwer verwendbaren C-Verbb. des Pferdemistes durch Mitwirkung von Fäulnisbakterien in leicht verwendbare verwandelt werden können. Geschieht dies nicht, so müssen die denitrifizierenden Bakterien erst durch Verwertung kleiner Mengen von leicht brauchbaren C-Verbb. so viel Kraft sammeln können, daß sie

selbst auch die anderen Stoffe zu assimilieren vermögen. Kuhkot enthält nur sehr geringe Mengen von schwer assimilierbaren C-Verbb.; sterilisierter Pferdemist enthält Stoffe, welche die Wirkung der denitrifizierenden Bakterien verzögern. Vf. sucht durch diese Ergebnisse die Beobachtungen, die von WAGNER, DÉHÉRAIN, MAERCKER und SCHNEIDEWIND und PFEIFFER bezüglich der Zers. von Nitraten durch Mist gemacht wurden, zu erklären. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 689—98. 31/12. 1897. Kopenhagen. Vers.-Stat. Bonn.)

PROSKAUER.

A. Stutzer, Bemerkungen zu vorstehender Arbeit über: „Das Verhältnis der denitrifizierenden Bakterien zu einigen Kohlenstoffverbindungen. Die Arbeit von JENSEN (vgl. vorstehendes Referat) ist nach Vf. von großem Werte für die Erklärung gewisser Vorgänge im praktischen landwirtschaftlichen Betriebe. Daher faßt Vf. die Hauptpunkte der Arbeit JENSEN's mit den Versuchsergebnissen anderer Forscher, namentlich von MAERCKER u. P. WAGNER, zusammen und knüpft daran einige Schlussfolgerungen. Dieselben gehen vor allen Dingen dahin, daß die Stickstoffwirkung des Stalldüngers ganz wesentlich von den gleichzeitig darin enthaltenen C-Verbb. abhängt. Der praktische Nutzertrag der Düngung wird ein höherer sein, wenn eine nur geringe Menge solcher C-Verbb. zugegen ist, welche den denitrifizierenden Bakterien die nötige Energie zur Spaltung der Salpetermoleküle liefert. Der Dünger muß so präpariert sein, daß die C-haltigen Materialien den betreffenden Bakterien eine nur geringe Menge von chemischer Spannkraft zu liefern vermögen. Um dieses Ziel zu erreichen, dürfte, außer anderen Maßnahmen, die reichliche Anwendung der „energielosen“ Torfstreu als Einstreumaterial in die Ställe besonders zu empfehlen sein. Es ist dies eine Frage, die eine weitere gründliche Bearbeitung, auch in bakteriologischer Hinsicht, erfordert, da durch die unzweckmäßige Behandlung des Stalldüngers in Deutschland jährlich viele Millionen für das Nationalvermögen verloren gehen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 698—706. Bonn.)

PROSKAUER.

Mazé, Die Mikroorganismen der Leguminosenknöllchen. 2. Mitteilung. Physiologische Studie. Im Anschluß an seine frühere Mitteilung (Ann. Inst. Pasteur 11. 44; C. 97. I. 507) über die Stickstofffixierung durch die Bacillen der Leguminosenknöllchen berichtet Vf. jetzt zunächst über das Verhältnis dieser Bacillen zur atmosphärischen Luft. Die Bacillen zeichnen sich durch ein starkes Bedürfnis nach Sauerstoff aus, der zur Verbrennung (Gärung) organischer Substanzen, namentlich der Kohlehydrate verwandt wird. So fand Vf., daß innerhalb 16—20 Tagen von 1347,3 mg C, der in Form von Saccharose in der Nährfl. vorhanden war, 1055,6 mg als CO₂ in Freiheit gesetzt wurden. Dafür wird aber der N fixiert, und es findet eine so reichliche Schleimbildung statt, daß die Nährfl., in der die Kultur sich entwickelt, fast fest wird. Die Beobachtung von LAURENT, daß der Bacillus der Leguminosen, auch in reiner N-Atmosphäre sich fortentwickelt, stimmt mit den Erfahrungen des Vf.'s nicht überein; wahrscheinlich war der von LAURENT benutzte N sauerstoffhaltig.

Im weiteren Verlauf seiner Unterss. ermittelte Vf. den Einfluß, welchen der Gehalt der Nährsubstrate an N-Verbb. und Saccharose auf die Bindung des N seitens der Leguminosebacillen ausübt. Bei wechselndem N- u. Zuckergehalte wurde auch hier, wie früher, das Verhältnis des fixierten N zum verbrauchten Zucker ungefähr in den Grenzen 1:100 schwankend gefunden. Jedoch beeinflusst das Verhältnis, in dem die N-Verbb. und die Saccharose den Mikroben angeboten werden, das Endresultat insofern, als die beste Fixierung des Stickstoffs dann stattfindet, wenn der Zuckergehalt zwischen 2—4% liegt, u. der N. zu letzterem im Verhältnis von 1:200 vorhanden ist. Dieses ist ungefähr auch das Verhältnis, das zwischen dem Gesamt-N u. der Saccharose in der Zuckerrübe besteht. Daraus schließt Vf., daß die N-Bindung in seinen Kulturen fast so aktiv ist, wie in den Knollen. Die schleimige

Beschaffenheit der Kulturen rührt nicht her von einer „isomeren Umwandlung“ des Zuckers, es existiert vielmehr eine enge Beziehung zwischen der Quantität des gebundenen N und dem Reichtum dieser Schleims substanz in den Kulturen. Ihre Löslichkeit in W., ihre Fähigkeit zu dialysieren, ihre Abwesenheit in den Leguminosenknötchen u. der Umstand, daß die Knötchenbakterien sie in den künstlichen Nährmitteln in 24 Stdn. hervorrufen, veranlaßt den Vf., sie als N-Substanz anzusehen, die durch Fixierung des freien N entstanden sein muß.

Von FRANK, PRZAMOWSKI u. A. ist festgestellt worden, daß Nitrate u. Ammoniumsalze als Nährstoffe für die Knötchenbacillen anzusehen sind. Ihre Entw. ist indessen in einer Minerallsg., die 1% (NH₄)₂SO₄ enthält, sehr mäßig. Man beobachtet niemals in solchen Fll. die viskose Beschaffenheit; die Saccharose findet man am Ende von 15 Tagen unaufgezehrt wieder. Sobald man das Ammoniumsalz durch das gleiche Gewicht NaNO₃ ersetzt, bildet sich eine Bakterienhaut, und man beobachtet ein schwaches Dickflüssigwerden des Nährsubstrates. Die Überlegenheit des nitrirten N über den Ammoniak-N als Nährstoff beobachtet man besonders in Nährfl., die aus einer Abkochung von Erde unter Zusatz von 3% Saccharose und 1% (NH₄)₂SO₄ oder NaNO₃ hergestellt werden. Das Nitrat wird zu NH₃ reduziert, welches mit den vorhandenen Spuren der org. Stoffe einen sehr mäßigen Nährstoff für die Bacillen abgibt. Aus diesen Vers. schließt Vf., daß sich die Bacillen sehr zahlreich in einem solchen Boden erhalten werden, der reich an org. Stoffen ist und Nitrate enthält. (Ann. Inst. Pasteur 12. 1—25. 25/1.)

PROSKAUER.

A. Péré, *Milchsäuregärung der Zuckerarten durch den Colibacillus der Säuglinge*. Die Unterss. hatten den Zweck, festzustellen, welche Zuckerarten und mehratomige Alkohole bei der Gärung mit Bact. coli commune inaktive, Rechts- oder Linksmilchs. liefern. Die Kulturfl. bestand aus 10 g des Kohlehydrates, 3 g Pepton, 6 g CaCO₃ in 200 ccm W. Das Bact. coli, welches benutzt wurde, stammte aus dem Stuhl eines einen Monat alten Säuglings. Dextrose lieferte ein Gemenge von inaktiver u. Linksmilchs., resp. aus einem solchen von Rechts- und Linksmilchs., in dem letztere vorwaltete; es ist nicht ausgeschlossen, daß die inaktive S. das primär erzeugte Prod. ist, welches im Zellplasma eine Zers. in die beiden aktiven SS. erfährt. — Mannose, Galaktose u. Invertzucker lieferten inaktive Milchs. Arabinose erzeugte Linksmilchs. in geringer Menge, Saccharose die Rechtssäure, Lactose, Mannit, Dulcit u. Glycerin Linkssäure.

Es fragte sich ferner, wie sich die Zers. des Zuckers gestaltet, sobald man dem Colibacterium gewisse Schwierigkeiten in seiner Entw. entgegenstellt, resp. die Nährfl. weniger günstig für sein Wachstum zusammenstellt. Ein Zusatz von 1% Phenol zur Saccharose enthaltenden Nährfl. hinderte die B. der Rechtsmilchs. nicht; ebenso gestaltete sich das Resultat, als die Peptonmenge auf 0,15% herabgesetzt worden war. Wurden an Stelle von Pepton Ammoniumsalze angewandt, so wurde der Zucker nicht angegriffen. — Bei Dextrose verlief die Gärung anders, als unter den zuerst gewählten (normalen) Bedingungen. Bei erhöhter Temperatur (25°) übertrifft die Menge der stereoisomeren SS. diejenige der Linksmilchs., bei Verwendung von nur 0,15% Pepton oder von Ammoniumsalzen an Stelle desselben wurde Linksmilchs. erhalten.

In einer Lsg. von 1% (NH₄)₂SO₄, 1% Ammoniumphosphat u. 3% CaCO₃ lieferte die Mannose Linksmilchs. Als die eingangs beschriebene Nährlag. mit 5% Phenol versetzt wurde, entstand aus der nämlichen Zuckerart Rechts.; bei 25° oder Erniedrigung des Peptongehaltes auf 10% der ursprünglichen Menge wurde Rechts. vermengt mit Spuren von Links., resp. ein geringer Überschuss an letzterer gebildet. Ammoniumsalze an Stelle des Peptons gaben zur B. von Linksmilchs. Veranlassung. (Ann. Inst. Pasteur 12. 63—72. 28/1.)

PROSKAUER.

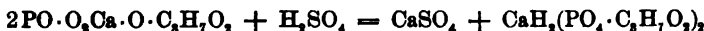
Pharmazeutische Chemie.

Edward T. Hahn, *Über die Anwendung des Acetons als Lösungsmittel bei Darstellung der officinellen Harze*. Aceton ist bereits von G. M. BERINGER an Stelle von Ä. zur Darst. officineller Ölharze benutzt worden. Bei Jalapeharz, Podophyllum, Scammonium erhielt Vf. durch Extraktion mit Aceton durchweg höhere Ausbeute als mit Ä., und die Prodd. zeigten in ihrem physikalischen Verhalten keine Unterschiede gegenüber den mit Ä. gewonnenen, so daß die ökonomischer arbeitende Aceton-Extraktion überall anwendbar erscheint. (Amer. J. Pharm. 70. 21—33. Jan.)

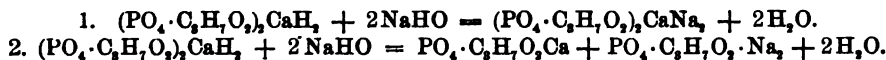
HEFELMANN.

A. Astruc, *Beitrag zur Kenntnis der Glycerophosphate*. Durch die Arbeit von ADRIAN u. TRILLAT (S. 134 u. 214) über das Calciumphosphoglycerinat veranlaßt, teilt Vf. seine Unterss. über die gleiche Verb. mit, obwohl dieselben noch nicht völlig abgeschlossen sind. Wie A. u. T. hat auch Vf. gefunden, daß die *Glycerophosphate des Calciums* in Lsg. dem Methylorange gegenüber alkal. Rk. zeigen, wogegen sie bald sauer, bald alkal. dem Phtalein gegenüber reagieren. Die dem letzteren Indikator gegenüber sauer reagierenden Präparate sind fast l. in W., die alkal. reagierenden hinwiederum sind weniger l., und die Lsg. selbst ist leicht opalisierend. Die alkal. reagierende Lsg. bedarf nur eines äußerst minimalen Säurezusatzes, um in der Rk. umzuschlagen, so daß hieraus auf die sehr geringe Alkalität des Salzes geschlossen werden darf. Dagegen erfordert die Lsg. der genannten Salze, welche sauer reagiert, eine beträchtliche Menge Alkali zur Neutralisation.

Nimmt man für die Zus. des Calciumphosphoglycerinats die Formel $\text{PO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Ca} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ an, so erfolgt Neutralisation durch Schwefels. dem Phenolphtalein gegenüber, sobald 1 Mol. H_2SO_4 2 Mol. des Kalksalzes nach der Gleichung:



zers. hat. Wenn man aber eine solche auf Helianthin durch Säurezusatz neutralisierte Lsg. von Glycerophosphat mit Natronlauge versetzt, bis Phenolphtaleinalkalität hervorgebracht ist, so kann sich der Vorgang nach zwei Gleichungen vollziehen, und zwar:



In jedem Falle entspricht 1 Mol. P_2O_5 2 Mol. Natriumhydroxyd.

Diese Rkk. benutzt Vf. zur *Bestimmung der Phosphorsäure in den Glycerophosphaten*. Auf ein bestimmtes Volum einer Lsg. der letzteren fügt man genügend Schwefels. oder Salzs. hinzu, um eine gegen Methylorange neutrale Rk. zu erhalten; darauf titriert man mit Natronlauge bis zur neutralen Rk. gegenüber Phtalein. Nach den obigen Gleichungen läßt sich dann die in der Lsg. vorhandene Menge P_2O_5 berechnen. Mit Hilfe dieser Rkk. ist es ferner möglich, eine Verunreinigung der Glycerophosphate mit Dinatrium- oder Monocalciumphosphaten zu erkennen.

Schließlich bemerkt Vf., daß die Calciumglycerophosphate sich bei ihrer Darst. zers., und daß hiervon sich ihre saure Rk. gegenüber Phtalein ableitet; ein unzers. Calciumglycerophosphat würde wahrscheinlich auf Methylorange nicht einwirken, eine Menge von Säure aber, äquivalent derjenigen Alkaliquantität, welche gegen Phenolphtalein die alkal. Rk. herstellt, würde die gleiche Menge des Salzes gegen Heliantin neutral belassen. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 5—8. 8/1.)

PROSKAUER.

Gautrelet, *Das Hydrargyrol, ein neues Antisepticum*. Dieses neue Präparat ist das Quecksilbersalz der p-Phenolsulfosäure. Darst.: 100 g geschmolzenes Phenol

werden mit 105 g konz. H_2SO_4 von 66° B $\acute{e}$. vermischt u. acht Tage auf dem Wasserbade bei 100° erhitzt. Die rote Fl. wird mit der fünffachen Menge W. verd., mit Bariumcarbonat neutralisiert und filtriert. Die Lsg. der erhaltenen p-Phenolsulfos. erwärmt man dann mit einem geringen Überschuss von HgO (dargestellt durch Fällung einer Quecksilbernitratlg. mit KOH und Auswaschen mit w. W.) 24 Stdn. auf dem Wasserbade, filtriert und dampft zur Trockne ein. Das so gewonnene Hydrargyrol bildet neutrale, rotbraune Krusten vom D. 1,85, welche in A. unl. sind und mit W. oder Glycerin rubinrote Lsgg. geben, in denen Hg nicht direkt nachweisbar ist. Letztere werden durch Essigs. und sogar durch verd. A. zersetzt. Die große antiseptische Wirkung des Präparates beruht darauf, daß es sowohl Alkaloide wie basische Toxine fällt, ohne jedoch Albumin niederschlagen. Es ist 75-mal weniger giftig als Sublimat. (Les nouveaux r  m  des 1897. 717; Pharm. Centr.-H. 38. 888—89. 30/12. 1897.)
v. SODEN.

Neue Arzneimittel. *Caseinquecksilber* erhält man durch F  llen einer Lsg. von neutralem Caseinalkali und $HgCl_2$ mit A. und Eindampfen. Diese Verb. ist, im Gegensatz zu der von MILLON u. CAMAILLE aus HgO und Casein dargestellten, in Alkalien l. Sie l. sich auch in viel W. auf Zusatz von etwas NH_3 oder $NaHCO_3$, klar auf u. wird durch H_2S nicht gef  llt. (Pharm. Ztg. 43. 6. 1/1.) v. SODEN.

J. F. Pool, Nekoe, ein indisches Fischgift. Mit dem Namen Nekoe bezeichnen die Eingeborenen die Stengel der in Surinam vorkommenden Papilionacee Loubo-carpus violaceus Rth. Dieselben besitzen einen unangenehmen, ammoniakartigen Geruch, werden deswegen auch *tiengi hoedoe* (Stinktolz) genannt. Den Fischfang damit betreiben die Indier in der Weise, daß sie eine Bucht abd  mmen und mit dem Holz in das Wasser hineinschlagen. Nach einiger Zeit kommen die Fische bewußtlos an die Oberfläche. Der wirksame Bestandteil des Nekoe ist wahrscheinlich identisch mit dem „Derrid“ der Derris elliptica und verschiedenen unter anderen Namen laufenden Stoffen, die in einigen Papilionaceen (Theophrasia, Piscidia etc.) gefunden wurden. Zu seiner Darst. kocht man zunächst das Nekoe mit A. aus, f  llt dann mit W., befreit das gef  llte Rohprod. durch Auskochen mit Soda und verd. NaOH-Lsg. von Harzss. und kryst. absol. A. um. Zarte Schüppchen von scharfem Geschmack, stickstofffrei, unl. in k. W. l. in den meisten anderen Lösungsmitteln. Die Vergiftungserscheinungen bestehen zunächst in Narkose, dann Atemnot und Brechbewegungen. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde tritt der Tod ein. Die Sektion ergab starke Hyperämie sämtlicher Organe, Ecchimosen in Lungen und Nieren. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 10. 18—21. Januar.)
MUHLERT.

J. F. Pool, Donkin, eine giftige Aroidee in Surinam. Mit diesem Namen wird von den Eingeborenen die Dieffenbachia sequinum Scht. bezeichnet, welche zu den eigentlichen Aronskelchen oder Araceen gehört. Ein Alkaloid, Glucosid oder Bitterstoff konnte nicht darin nachgewiesen werden. Die Giftigkeit der Pflanze, der besonders häufig das Vieh zum Opfer f  llt, beruht vielmehr auf der Anwesenheit zahlloser mikr. Nädelchen von oxalsaurem Kalk in den Parenchymzellen. Diese feinen Nädelchen, welche beim Reiben von Stengelteilen auf der Hand ein heftiges Jucken hervorrufen, dringen dem Vieh in Zunge und Schlund ein, dieselben schwellen alsbald stark an, und das Tier geht durch Erstickung zu Grunde. Am besten helfen dagegen geschmeidig machende Mittel, wie Sirup oder s   e Öle. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 10. 21—23. Januar.)
MUHLERT.

K. Schumann, Die Morphologie einiger Drogen. Eine botanische Studie über *Hydrastis canadensis* u. *Podophyllum peltatum*, mit Abbildungen. (Arch. d. Pharm. 235. 592—619. 31/12. [10/11.] 1897.)
v. SODEN.

Agrikulturchemie.

Otto Lemmermann, *Beiträge zur Lösung der Frage, inwieweit die Pflanzen- und Bodenanalyse im stande ist, über das Kalibedürfnis eines Bodens Aufschluß zu geben.* Es wurden von der Versuchsstation Jena in ihrem Bezirke Kartoffeldüngungsverss. der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft kontrolliert, welche in acht verschiedenen Wirtschaften ausgeführt wurden. Bei dieser Gelegenheit versuchte man, durch eingehende Unterss. der im Boden vorhandenen Kaliverbb. und durch Vergleichung dieser Ermittlungen mit der Menge u. Zus. der zugehörigen Ernteertröge. Relationen zwischen dem Gehalte des Bodens an K_2O und dem bezüglichlichen Ertrage zu finden, um, wenn solche Beziehungen gefunden, daraus weiter abzuleiten, unter welchen Verhältnissen eine Kalizufuhr aussichtsreich ist oder nicht. Um zu erfahren, in welcher Bindungsform das Kali im Boden vorhanden war, wurde derselbe mit verschiedenen, allmählich an Stärke abnehmenden Extraktionsmitteln behandelt und die so ausgesogenen Kalimengen bestimmt. Hand in Hand mit diesen Unterss. gingen Topfverss., welche Aufschluß darüber geben sollten, ob es möglich wäre, durch eins der angewandten Lösungsmittel dem Boden diejenigen Mengen von Kali-verb. zu entziehen, die er enthalten muß, um Pflanzen in normaler Weise ernähren zu können. Alle diese Verss. werden eingehend beschrieben. Aus der etwas umfangreichen Zusammenfassung der Versuchsergebnisse wollen wir die Beantwortung der einen Frage hervorheben: Lassen sich aus der Anwendung eines der benutzten Extraktionsmittel und der Düngewirkung Beziehungen ableiten, resp. ist es möglich, durch die bei den Verss. befolgte Art der Bodenunters. Einblick in das Düngerbedürfnis der Böden zu erlangen? — Dieselbe geht dahin, daß die Anwendung von 10%iger, bezw. 5%iger Salzs. bei der Bodenunters. ein Urteil darüber ermöglicht, ob für Pflanzen mit stark ausgeprägtem Kalibedürfnis, wie Roggen u. Weizen, eine Kalidüngung angebracht, und ob für Pflanzen, die, wie der Hafer, ihr Kalibedürfnis viel leichter aus dem Bodenvorrat befriedigen können wie jene, eine weitere Kalizufuhr nutzlos ist. Die präzisen Grenzzahlen werden in folgenden Sätzen ausgedrückt: 1. Bei einem Bodengehalte von 0,2351% K_2O und darunter erscheint eine Kalidüngung für Gewächse wie Weizen u. Roggen angezeigt. — 2. Bei einem Bodengehalte von 0,2424% K_2O und mehr ist eine solche für Hafer nicht am Platze. — Ob in dem ersteren Falle auch eine Düngung für Hafer Erfolg verspricht, oder ob in dem zweiten Falle eine solche für Roggen, resp. Weizen aussichtslos ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben. (Landw. Ver.-Stat. 49. 287—339. Jena. Landw. Vers.-Stat. u. agrikult.-chem. Lab. d. Univ.)

HAEFCKE.

H. v. Feilitzen, *Über die Zusammensetzung des Torfs verschiedener Herkunft und Art.* Vf. untersuchte eine Anzahl von Hochmoortorfproben auf den Gehalt an W., Asche, C und H. Die Proben stammten von dem Speckener u. Ocholter Moor im Oldenburgischen, sowie von dem Hochmoore bei Wörpedorf. Die Proben waren fortlaufend aus 3—7 verschiedenen Tiefen entnommen u. wurden einzeln untersucht. Die botanische Zus. war keineswegs eine homogene. Die oberen Schichten waren hauptsächlich aus Sphagnaceen gebildet, in den tieferen nahm dagegen das Wollgras (*Eriophorum*) die Hauptmenge ein. Die Heide (*Calluna*) war merkwürdigerweise nur spärlich vorhanden. Die ausgeführten Elementaranalysen ergaben, daß mit zunehmender Tiefe und steigender Zers. der Kohlenstoffgehalt zu- und der Wasserstoffgehalt abnimmt. Die oberflächenschicht enthält dagegen entsprechend ihr stärkeren Humifizierung zuweilen etwas mehr C als die nächstfolgende. (J. Landw. 46. 9—16. Göttingen. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.)

HAEFCKE.

Julius Stoklasa, *Der gegenwärtige Stand der Nitragefrage.* Vf. faßt die Resultate seiner Unterss. und Betrachtungen folgendermaßen zusammen: 1. Sind die Ge-

latinekulturen des *Bacillus radicola*, welche derzeit von der Firma MEISTER, LUCIUS und BRÜNING in Höchst geliefert werden, rein u. aktiv (insbesondere frei von allen Gelatine peptonisierenden Bakterien), so fördern sie sichtbar die Pflanzenproduktion der Leguminosen. — 2. Der Effekt der Steigerung der Pflanzenproduktion hängt von dem Charakter des Bodens ab. Finden die Leguminosen nicht die genügende Menge von zur Resorption geeignetem N im Boden, so bilden sie Moleküle der lebenden Pflanzensubstanz mittels Assimilation des atmosphärischen N. — 3. Das Vermögen zur Assimilation des atmosphärischen N nimmt bei Leguminosen bei Ggw. aller zu deren Entw. nötigen Bedingungen zu. — 4. Die Assimilation des atmosphärischen N findet aber nicht durch Knöllchen, sondern durch die Blätter statt. Allem Anscheine nach scheiden die Bakterien eine gewisse Art von Enzymen aus, welche das lebende Protoplasma zu einer energischen Assimilation des elementaren N reizen. (Ztschr. landw. Vers.-Wes. Österr. 1. 78—88. 21/1.) HAEFCKE.

W. Schneidewind, *Über die Aufnahme der Salpetersäure, sowie über die Wirkung verschiedener salpetersaurer Salze*. Die bei früheren Verss. mit Zuckerrüben erzielte schnellere Wirk. des Natronsalpeters gegenüber dem Kalisalpeter glaubt Vf. auf die leichtere Löslichkeit u. größere Diffusionsfähigkeit des salpeters. Natrons zurückführen zu sollen. Neue, im Jahre 1895 in je drei gemauerten, auscementierten Kästen mit 4 qm Oberfläche ausgeführte Zuckerrübenverss. ergaben eine Überlegenheit des Natronsalpeters bis zum Schluß der Verss. Dieselbe betrug pro ha 39,38 Doppelcentner frische Rübenwurzeln und 6,05 Doppelcentner Zucker. Dagegen lieferten die mit Kalisalpeter gedüngten Rüben eine größere Blattmasse. — 1896 wurden vergleichende Verss. über die Wirk. von salpeters. Kali, salpeters. Natron, salpeters. Kalk und salpeters. Magnesia angestellt. Die Verss. wurden in Vegetationsgefäßen ausgeführt, welche einerseits mit Zuckerrüben, andererseits mit Hafer bestellt wurden. Als Versuchsboden diente Sand (6000 g Trockensubstanz pro Gefäß) mit 2,5% Torfmull. Die Salpeterdüngungen wurden nach dem Stickstoffgehalt bemessen und in Leg. gegeben. Als Grunddüngung erhielt jedes Gefäß 10 g CaCO_3 , 1 g P_2O_5 in Form von phosphors. Kali, 1 g schwefels. Kali, 1 g KCl und 1 g schwefels. Magnesia. Die Ernte ergab, daß mit der salpeters. Magnesia die höchste Körnerproduktion erzielt wurde; dagegen war die Strohproduktion eine geringere als bei den übrigen Verss. Die geringste Körnerproduktion hatte der Kalisalpeter, andererseits lieferte er aber die größte Strohmenge. Die Zuckerrübenverss. waren unbrauchbar, da die Rüben nematodenführend waren und sich sehr ungleichmäßig entwickelten. In bezug auf die Stickstoffaufnahme ergaben die Haferverss., daß in allen Fällen, auch da, wo die Salpeters. in Form von salpeters. Kalk und salpeters. Magnesia gegeben wurde, der größte Teil des aufgenommenen N in Form von salpeters. Alkalien aufgenommen wurde. Bezüglich der teilweisen Ersetzbarkeit des Kalis durch das Natron teilt Vf. nicht die Ansicht von HELLRIEGEL und WILFAHRT. Es erscheint ihm vielmehr der Erfolg, welchen man mit Natronsalzen erzielt, hauptsächlich darauf zurückzuführen zu sein, daß das Natron in Form seiner außerordentlich leicht löslichen und diffusbilen Salze den Pflanzen sehr schnell die unentbehrlichen Mineralsäuren: Salpeters., Phosphors. und Schwefels. zuführt und in dieser Bedeutung auch in solchen Fällen, wo Kalimangel vorhanden ist, an Stelle des Kalis auch in größeren Mengen in Wurzeln und Körnern abgelagert wird. Die Körner sind in ihrer Zus. infolge von Düngungen nur geringen Schwankungen unterworfen; alle diejenigen Mineralstoffe, welche sie für ihre Produktion nicht gebrauchen, kommen fast ausschließlich im Stroh zur Ablagerung. (J. Landw. 46. 1—8. Halle a/S. Lab. d. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Alessandro Pasqualini, *Über Natriumnitrate, welche kleine Mengen von Natriumperchlorat enthalten*. Drei Proben von Natronsalpeter, welche auf manche Pflanzen schädlich, auf andere wieder nicht schädlich gewirkt haben, enthalten nach

Vf. kleine Mengen von Natriumperchlorat 0,04—0,05%. Auch wenn der Natronsalpeter nur geringe Mengen von Perchlorat enthält, kann er schaden, sobald er auf zarte und feuchte Blättchen gestreut wird. (Staz. sperim. agric. ital. 30. 669—70. [24/10. 1897]. Forli. R. Staz. Agr.) FROMM.

J. Zawodny, *Beitrag zur Kenntnis der Wurzel von Sorghum saccharatum Pers.* Vf. suchte durch exakte Vegetationsverss. zu ermitteln, ob, unter übrigens gleichen Verhältnissen, durch Lokalisierung der Nährstoffe innerhalb der Bodenräume, welche die Wurzeln einer Pflanze vermöge ihrer spezifischen Durchschnittserstreckung zu durchsetzen vermögen, die überwiegende Ausbildung der entsprechenden Wurzelpartien örtlich beeinflusst werden könne. Der beschriebene Vers. mit Sorghum ergab, daß die Zahl der Nebenwurzeln eines Wurzelastes keine gesetzlich beschränkte, sondern eine zufällige ist; daß die einzelnen Äste eines Wurzelsystems in ihrer Verzweigung unabhängig von einander vegetieren, und daß die B. der Nebenwurzeln — selbstverständlich nur von dem geometrischen Orte derselben — von außen her durch direkte chemische Reize, wie die Pflanzennährstoffe darstellen, örtlich beeinflusst wird. Ausser diesen örtlichen Anreizen sind ohne Zweifel noch innere Gründe wirksam, welche in der Natur der Pflanze u. der ursprünglichen Anlage des einzelnen Gefäßbündels liegen. (Z. Naturw. 70. 169—183. 21/1.) HAEFCKE.

E. Meissl und O. Reitmair, *Über die Phosphorsäure-Wirkung bei Feldversuchen mit Thomasschlacke und Knochenmehl.* Vf. macht die nötige Unterscheidung geltend zwischen Gefäßvers. u. Felddüngungsversuch. Da sich die Benutzung der citratl. P_2O_5 in der Thomasschlacke als Wertbasis nur auf eine anerkannt mangelhafte analytische Methode und auf Gefäßverss. stütze, so hält Vf. es für unumgänglich nötig, durch Felddüngungsverss., die sich den tatsächlichen, praktischen Verhältnissen besser und enger anschließen, die Sachlage einer Überprüfung zu unterziehen. In gleicher Weise verwirft Vf. die Verallgemeinerung der Ergebnisse der Gefäßverss. bezüglich der Knochenmehlwirk. Auch diese hat er durch Felddüngungsverss. nachgeprüft. Die an 36 verschiedenen Orten mit einer rheinisch-westphälischen, einer böhmischen Thomasschlacke und einem Knochenmehl angestellten Feldverss. ergaben, daß:

1. die Wirk. der hoch citratl. und der niedrig citratl. Phosphors. in der Thomasschlacke auf die Quantität und Qualität der Ernte nach jeder Richtung hin vollkommen gleichartig war, und folglich auch beide Phosphorsäureformen vollständig gleichwertig waren;

2. die Phosphors. im entleimten Knochenmehle im Durchschnitt, soweit die Quantität der Ernteerträge und die Häufigkeit des besseren Erfolges in Betracht kommen, eher günstiger, keinesfalls aber schlechter, und was die Qualität der Ernte anbelangt, gleich gut wirkte, wie die Phosphors. in der Thomasschlacke. (Ztschr. landw. Vers.-Wes. Österr. 1. 6—77. 21/1. Wien. K. K. landw.-chem. Vers.-Stat.)

HAEFCKE.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Termier, *Zinnober und Onofrit von Ouen-Shan-Tschiang.* In dem in der Provinz Kouei-Tscheou (Zentralchina) befindlichen Bergwerke Ouen-Shan-Tschiang werden in einem dichten Kalkstein aufsetzende Quarzgänge abgebaut, in denen prächtige, bis 2 cm lange Zinnoberkrystalle (1.), zurücktretend opake, eisenschwarze Körner mit körnigem Bruch von Onofrit (2.) vorkommen. Die zur chemischen Analyse des letzteren verwandte Substanz war nicht ganz frei von Zinnober, ergab aber doch die Formel $(Hg,Zn)SSe$. Beim Zinnober haben sich zwei Individuen um 60° um die Nebenaxe gedreht durchwachsen und weisen die Basis {0001}, die Rhom-

boeder {10 $\bar{1}$ 1}, {30 $\bar{3}$ 2} (neu für das Mineral) und {20 $\bar{2}$ 1}, sowie zuweilen {10 $\bar{1}$ 0} auf. Auf Grund seiner optischen Unters., bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, schließt Vf., daß die Verwachsung von zwei Rhomboedern nur scheinbar sei, und daß die Krystalle in Wirklichkeit hexagonale sternförmige Polyeder, gebildet durch parallel der Spaltbarkeit an einander gelagerte Prismen rechts- und linksdrehender Individuen darstellen.

	Hg	S	Se	(nebst Spuren von Fe)	Zn Summe
1.	85,75	13,70	—	—	99,45
2.	77,3	10,3	8,4	1,3	97,3.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 20. 204—10. 14/1.)

HAZARD.

L. Gentil, *Zeolithvorkommen vom Cap Djinet (Algier)*. Eine mikroskopische Unters. der in einem 60 km östlich von Algier gelegenen Basaltergüsse und in den diesem zwischengelagerten Tuffen vorkommenden Zeolithe: Natrolith, Thomsonit, Apophyllit, Analcim und Stilbit. (Bull. Soc. franç. Minéral. 20. 210—19. 14/1.)

HAZARD.

L. Bertrand, *Praktisches Verfahren zur Bestimmung der Plagioklasse*. Vf. beschreibt eine einfache Methode für die Benutzung der von MICHEL-LÉVY zur Bestimmung der Plagioklasse in Dünnschliffen entworfenen Kurven (vgl. C. 97. II. 675). (Bull. Soc. franç. Minéral. 20. 219—23. 14/1.)

HAZARD.

A. Lacroix, *Markasit von Pontpéan*. In den Bleiglanz- und Blendegängen von Pontpéan-en-Bruz in der Bretagne tritt Markasit selbständig oder vereint mit Bleiglanz u. Pyrit pseudomorph nach Magnetkies auf. Die Morphologie des erstgenannten Mineralen, namentlich aber seine u. der übrigen aufgezählten Mineralien Gruppierung auf dem Magnetkies bilden den Gegenstand der vorliegenden Arbeit. An der Luft fallen die verschiedenen Markasitvarietäten außerordentlich rasch der Vitriolisierung anheim. Um dies zu verhüten, wurden sie mehrere Monate in wiederholt gewechselten A. gelegt und entweder in demselben belassen, oder nach dem Trocknen in wohl verkitteten Glasgefäßen aufbewahrt. (Bull. Soc. franç. Minéral. 20. 223—32. 14/1.)

HAZARD.

T. G. Bonney, *Ursprung der südafrikanischen Diamanten*. Vf. betrachtet es als sicher, daß die Diamanten nicht dort entstanden sind, wo sie gefunden werden, sondern aus größerer Tiefe stammen, nämlich aus den krystallinen Grundgesteinen, auf denen sich die Karooformation ablagerte. Vor Abschlufs der Karoozeit begann eine vulkanische Thätigkeit, welche die den Karooschichten zwischengelagerten Melaphyre lieferte. Später kam es — vielleicht infolge der Undurchdringlichkeit der bereits abgelagerten Deckschichten für die in der Tiefe angesammelten Gase — zu Explosionen, welche die pfeifenartigen Trichter hervorriefen und die krystallinen, diamantführenden Grundgesteine nebst den Karooschiefern im wirren Durcheinander emporschleuderten. Hierbei mögen sich Kegel gebildet haben, das meiste Material aber fiel in die Trichter zurück u. füllte sie, entsprechend den schottischen „Necks“ aus. Dann gingen die Vulkane, nachdem noch nachdrängende Lava die Trichterterm. gangförmig durchtrümmert hatte, in einen Solfatarenzustand über, der die B. zahlreicher sekundärer Prodd. bewirkte u. die feinere Struktur der M. verwischte. Hierauf begannen die meteorischen Agenzien ihr Werk von der Oberfläche herein, bildeten den „yellow“ u. „blue Ground“ u. lagerten Tuffe ab. Nach alledem ist das jetzige diamantführende Gestein, der Kimberlit, viel eher einer vulkanische Breccie als ein besonderer Peridotit (oder Serpentin). Wegen der zahlreichen sekundären Prozesse kann man zwar den fragmentären Charakter der M. nicht erkennen, man kann dieselbe aber auch mit keinem Peridotit oder Serpentin identifizieren. (Geological Magazine; Am. J. Science, SILLIMAN [4.] 5. 76—77. 22/1.)

HAZARD.

Julius Ohly, Über Gold in Granit. Nahe der Berührungslinie des vulkanischen Gesteins und der Granitformationen von Battle Mountain im Cripple-Creek-Distrikt wurden reichhaltige Golderze gefunden. Das Erz ist in Granit gebettet und bildet große Lager, die einer Erzader nur wenig ähnlich sehen. Das Erz liegt gewöhnlich tief. Die besten Lager wurden in einer Tiefe von 400–500 Fuß aufgedeckt. (Chem.-Ztg. 22. 60. 26/1. Denver. Colorado.) POSNER.

Julius Ohly, Freies natürliches Silber in Bleiglanz. In der Seaton-Mine, nahe Idaho-Springs, im Staate Colorado ist in letzter Zeit ein Erz gefunden worden, welches hiesigen Mineralogen bisher unbekannt war. Ein ausgestelltes Exemplar dieses Minerals besteht aus einem großen Block Bleiglanz, auf welchem Flocken freien natürlichen Silbers deutlich zu sehen sind. (Chem.-Ztg. 22. 60. 26/1. Denver. Colorado.) POSNER.

Lahache, Über den Tfol (Seifenstein der Araber) und über ein Verfahren, schweres Steinkohlenöl zu emulsionieren. Der „Tfol“ ist eine sich wachsartig anfühlende M., welche in Ablagerungen in Algerien, Tunis etc. aufgefunden wird und von den Arabern zum Waschen ihrer Burnusse gebraucht wird. Dieser Seifenstein hat ein rotes, graues oder gelblichweißes Äußere; er enthält Silikate von Alkalien und alkal. Erden, CaCO_3 , freie (gelatinöse) Kieselerde, Thon u. geringe Mengen von Verb. der H_2SO_4 u. HCl mit Alkali und alkal. Erden. An W. giebt der Tfol nur wenig Lösliches ab. Er hat die Eigentümlichkeit, im pulverisierten Zustande das Fünffache seines Gewichts an schwerem Steinkohlenöl, gleichgültig, welches D. das Öl hat, aufzusaugen. Diese M. giebt mit W. eine vollkommene Emulsion, ohne jegliche Ölabscheidung. Mit der gleichen Menge W. vorher befeuchtet, giebt der pulverisierte Tfol mit dem Steinkohlenöl eine bräunliche, halbf. M., welche, mit W. emulsiioniert, nach Vf.'s Ansicht eine brauchbare antiseptische Fl. zum Desinfizieren von öffentlichen Orten etc. abgeben kann. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 57–59. 15/1. Konstantine.) V. SODEN.

W. C. Henderson, Kryolith. Dieses Mineral ist bis jetzt aufgefunden worden in Ivigtut (Bezeichnung der Eskimos für Wiese) im südwestl. Grönland, in Miask im Ural, in der Pike's Peak-Gegend in Colorado u. im Yellow-Stone National Park, Wyoming. Begleitende Mineralien sind Quarz, Siderit, Galenit, Sphalerit, Pyrit, Chalcopyrit, Wolframit und Endialyt; neben diesen wurden nur in Verb. mit Kryolith gefunden: Pachnolith, Thomsenolith, Arksutit, Gearksutite, Ralstonit, Prosopit, Ivigtit u. Hagemannit. Während früher aus ihm hauptsächlich das Al dargestellt wurde, ist er jetzt in dieser Beziehung durch den Bauxit überholt worden und wird hauptsächlich zur Soda- und Kryolithglasfabrikation (hot-cast porcelain) verwendet. Die jährliche Produktion in Ivigtut, dem der dänischen Regierung gehörenden, für den Handel allein in Betracht kommenden Fundorte, beträgt 13 000 Tonnen, von denen 10 500 nach Amerika gehen. Zur Darst. des Kryolithglases werden 4 Tle. gepulverter Kryolith, 10 Tle. Quarz und 1 Tl. Zinkoxyd in der bei der Glasfabrikation üblichen Weise verarbeitet. Das Prod. zeichnet sich durch Zähigkeit aus, so daß eine Platte, ohne zu springen, ziemlich heftig an den Boden geworfen werden kann. (Journ. of Frankl. Inst. 145. 47–54.) HAZARD.

A. Schmidt, Über einige Minerale der Umgegend von Schlaining. (Mit einer Tafel.) Die untersuchten Mineralien stammen aus dem hauptsächlich aus Phylliten bestehenden Rechnitzer Schiefergebirge, welches sich am Nordwestrande des Eisenburger Komitates von tertiären Gebilden umgrenzt erhebt. Die Schichtenfolge vom Hangenden aus ist: Thonglimmerschiefer, Chloritschiefer, Graphitschiefer, Kalkglimmerschiefer u. wieder Thonglimmerschiefer. Diese Schichten werden von einem Gang durchsetzt, der von Quarz, Kalkspat, Pyrit (mit 0,0021% Au u. 0,0108% Ag),

Antimonit, sowie Stibblith erfüllt ist. Im Kontakt dieses Ganges ist der Graphitschiefer mehrere Meter weit mit Antimonit imprägniert, enthält alsdann auch Zinnober und wird bergmännisch abgebaut. Der Antimonit ist im Graphitschiefer strahlstengelig, oft schön krystallisiert, zumeist aber mechanisch stark verändert. Im Gange ist dasselbe Mineral chemisch stark verändert, bei dichter Textur oft fast vollständig in Stibblith umgewandelt, neben welchem sich Krystalle von gediegenem Schwefel, sowie solche von Gips, Calcit, Baryt und Zinnober finden. Wegen der krystallographischen Angaben sei auf das Original verwiesen. (Math. és term. tud. Értesítő. Budapest 1897. 15 [ungarisch]; Z. Krystall. 29. 193—212. 25/1.) HAZARD.

L. Darapaky, Mineralogische Notizen aus Atacama. I. Planoferrit. Gut ausgebildete Krystalle von der Härte des Kalkspates mit chromgelbem Strich, splittigem Bruch und spröder Beschaffenheit, die sich an der Luft und benetzt nur langsam verändern, in W. aber leicht lösen. Sie stellen das basischste und wasserreichste bis jetzt bekannt gewordene Ferrisulfat dar, deren unten angegebener Zus. die Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ entspricht. An Basizität am nächsten stehen kaum konstant zusammengesetzte Salze, wie Raimondit, Paposit oder Hohmannit.

Fe_2O_3	SO_3	H_2O	Unl.
31,20	15,57	51,82	1,41.

II. Glauberit, Blödit, Salpeter. An der Grenze der Salpeterzone von Taltal fand sich am Fuße eines Hügels in derben Streifen 71%iges schwefelsaures Natrium mit nur 1,7 Chlornatrium und 16 salpetersaurem Natrium, dicht daneben aber ein bis 4 Fuß mächtiges Gewirr von matt fettglänzenden Drusenkrystallen, innig verwachsen mit glasigen, derben Stücken, fein zerreiblichen MM. u. kaum isolierbarem Salpeter. Die ersten erwiesen sich als Glauberit, die zweiten als reiner Blödit, das zerfallene Zwischenmittel als Thenardit, alles in rötlichem Grus und durchtränkt von Salpeter. Soweit als möglich auspräpariert, ergab letzterer die Zus. 1., welche 9,0 Glauberit und 3,3 Blödit entspricht. Eine andere Probe hatte die Zus. 2., welche auf 47,6 Glauberit und 23,1 Blödit hinweist. Die plattenartig geschichteten Krystalle des Glauberites selbst ergaben, soweit sie ausgelöst werden konnten, die Werte unter 3. oder 83,1 Glauberit und 14,6 Blödit.

	CaSO_4	Na_2SO_4	MgSO_4	NaNO_3	NaCl	Gangart	H_2O
1.	4,4	6,0	1,2	38,6	9,5	40,3	0,7
2.	23,3	34,1	8,3	21,2	5,4	4,4	5,0
3.	10,7	48,6	5,3	Sp.	—	2,0	4,6.

(Z. Krystall. 29. 213—16. 25/1. Playa Blanca [Antofagasta].)

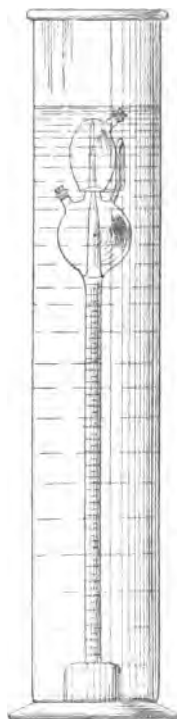
HAZARD.

H. L. Preston, Eisenmeteoriten, knotenförmig in Steinmeteoriten. Von über 100 Sideriten oder Eisenmeteoriten hat man nur 9 fallen sehen, während von über 400 Aërolithen oder Steinmeteoriten über 260, also mehr als die Hälfte, beim Fallen beobachtet worden sind. Es hat dies nicht etwa seinen Grund darin, daß in der Jetztzeit weniger Eisen fiele als früher, vielmehr ist zunächst daran zu erinnern, daß auch in den Steinmeteoriten Körner von Eisen enthalten sind, die sich durchaus nicht von den Eisenmeteoriten unterscheiden. Wir wissen, daß in allen Eruptivgesteinen mit konkretionärer Struktur die Konkretionen um so größer sind, je langsamer sich das Gestein abkühlte, indem sich alsdann um die Verfestigungspunkte mehr Material ansammeln kann. Genau so verhält es sich auch mit den Meteoriten, in deren Eisen- u. Steinm. der Luftwiderstand leicht Sprünge verursachen wird, die beim Vorhandensein großer Eisenkonkretionen gern deren Konturen folgen werden. So kommt es, daß die Stein- und Eisenmeteoriten leicht getrennt fallen werden, obwohl sie ursprünglich eine M. bildeten. Beim Esthervillemeteoriten, der am 10. Mai

1879 herabstürzte, wurde dies thatsächlich beobachtet, und das Eisen in Form von 5000 bis pfundschweren Stücken 4 Meilen weit von den Steinen aufgefunden. Es kann hiernach als feststehend gelten, daß alle Eisenmeteoriten ursprünglich in steiniger M. eingeschlossen waren. Die Langsamkeit der Abkühlung beeinflusst weiter auch die innere Struktur des Eisens. Da ein langsamer Krystallisationsprozeß auf scharfe Sonderung u. Reinheit der einzelnen Komponenten hinarbeitet, ist es klar, daß eine rauhe, deutlich gezeichnete Oberfläche ein sicheres Kennzeichen für die deutlich krystalline Struktur der ganzen M. bietet und umgekehrt. (Am. J. Science, SILLI-MAN [4] 5. 62—64. 22/1.) HAZARD.

Analytische Chemie.

A. Chassevant, Über ein neues Wasserureometer. Der App. (Fig. 45) besteht aus einer graduierten Glasröhre ($\frac{1}{10}$ ccm), an deren oberen Ende zwei Glaskugeln angeschmolzen sind, welche durch ein gebogenes Glasrohr mit einander in Verb. stehen. Beide Glaskugeln haben seitliche Ansätze zum Einfüllen von Fl., welche mit Gummistopfen verschließbar sind. Das Fußgestell ist aus Blei und mittels zweier Gummiringe an der Meßröhre befestigt. Zur Ausführung einer Harnstoffbestimmung füllt man in die untere Glaskugel 2 ccm des zu untersuchenden Urins u. in die obere Kugel einen Überschuß von unterbromigs. Natriumlg., dann schließt man die Öffnung der unteren Kugel und taucht den App. mit Hilfe eines Drahtes so tief in den größeren mit W. gefüllten Cylinder ein, daß das W. in die graduierte Röhre bis zu den oberen Teilstreichen (z. B. 4 ccm) hinaufsteigt. Nun wird die Öffnung der oberen Kugel auch geschlossen und der App. völlig in W. untergetaucht. Hat nach einigem Stehen der ganze App. eine gleichmäßige Temperatur angenommen (welche, sowie der Barometerstand, notiert wird), so hebt man das Ureometer wieder etwas in die Höhe, um das innere Wasserniveau mit dem äußeren gleichzustellen und notiert diesen Punkt (z. B. 4,2 ccm). Dann taucht man das Ureometer wieder unter und neigt den ganzen App. so weit, daß die unterbromigs. Natriumlg. aus der oberen Kugel durch die Verbindungsröhre hindurch in die untere fließen kann. Darauf schwenkt man vorsichtig um, und die N-Entw. beginnt. Nach beendeter Rk. wird die Anfangstemperatur wieder hergestellt, der App. so weit aus dem W. herausgehoben, bis inneres und äußeres Wasserniveau wieder gleich stehen (z. B. 18,4 ccm). Die Differenz beider Ablesungen (18,4 ccm — 4,2 ccm = 14,2 ccm) ist die Menge des gefundenen N, aus dem man in bekannter Weise den Harnstoffgehalt des unters. Urins berechnen kann. — Der App. eignet sich auch zur Bestimmung des N nach HENNINGER oder anderer Gase, z. B. CO₂. Im letzteren Falle fängt man über Glycerin oder einer anderen die CO₂ nicht lösenden Fl. auf. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 52—57. 15/1.) v. SODEN.



F. 45.

H. Droop Richmond, Die verbesserte Milchskala. Liest man D. der Milch nicht

bei der Normaltemperatur ab, so ist eine Korrektur von D. notwendig, die nach FLEISCHMANN pro $\mp 1,0^\circ \pm 0,0002$ Densimetergrade beträgt. Diese Korrektur will Vf. durch ein Schieberlineal ausführen. Auf der Spindel ist die Temperatur eingraviert: jeder Grad entspricht dem Anwachsen des spezifischen Vol. der Milch (spezif. Vol. der Milch bei $32^\circ \text{ F.} (= 0^\circ) = 1$); auf dem Schieber ist die Skala von D. markiert, wobei jeder Grad einem Wert entspricht, der umgekehrt proportional dem Anstieg der Ausdehnung mit D. ist. Beim Gebrauch des App. wird das gefundene D. (d. h. das scheinbare D., in Glasgefäßen bestimmt) auf den Teiltrich $60^\circ \text{ F.} (15,5^\circ)$ geschoben, der durch einen Pfeil markiert ist, u. das wahre D. gegenüber der Versuchstemperatur abgelesen. — Bezugsquelle: BAIRD u. TATLOCK. London. (Analyst 23. 2. Jan. [3/11.* 1897.]) HEFFELMANN.

G. E. Scott-Smith u. A. B. Searle, *Über die Teilung der Leffmann-Beam-Fläschchen*. Als sich zwischen Milch-Fettbestimmungen nach den Verff. von WERNER SCHMID und LEFFMANN-BEAM auffällige Differenzen ergaben, prüften Vff. zunächst die Reagenzien, Amylalkohol u. H_2SO_4 , auf Reinheit und stellten vergleichende Verss. mit selbst gereinigten Reagenzien an. Es stellte sich jedoch bei weiterer Prüfung heraus, daß die Teilung der Butyrometer in vielen Fällen äußerst inkorrekt war. Die Prüfung der Teilung geschieht am besten durch Auswägen mit A. — RICHMOND fand die Butyrometer stets genau geteilt. (Analyst 23. 3—5. Jan. [3/11.* 1897.]) HEFFELMANN.

Walter Hempel u. Leopold Kahl, *Über die Analyse des Acetylgases*. Als Verunreinigung des Acetylgases kommen neben O u. N der Luft vor allem PH_3 in Frage. Da der Rückstand, der bei der Zers. des Calciumcarbids mit W. bleibt, der Hauptsache nach aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Eisencarbid, Eisensilicid u. Carborundum besteht, also stark alk. reagiert, so kann das Acetylen kein H_2S enthalten. Die geringen Mengen S, welche im Acetylen gefunden worden sind, dürften in Form organischer S-Verbb. zugegen sein. Ein aus New-York stammendes Calciumcarbid enthielt 6—8%, Carborundum u. Eisensilicid neben 0,2%—0,24% SiO_2 . — Da größere Mengen PH_3 im Acetylgas dies selbstentzündlich machen können, so müssen dieselben entweder durch Darst. aus P-armem Calciumcarbid ausgeschlossen werden oder dadurch, daß man sie nachträglich durch passende Absorptionsmittel entfernt. Zur schnellen Bestimmung des PH_3 -Gehaltes arbeiteten Vff. ein expeditives gasvolumetrisches Verf. aus. Bei Durchprüfung einer Reihe von Absorptionsmitteln ergab sich, daß Schwefels. CuSO_4 -Lsg. sich bei weitem am besten zur Trennung von PH_3 u. Acetylen eignete. — Das Reagens wird wie folgt bereitet: 15,6 g Kupfervitriol werden in einem Gemisch von 100 ccm W. u. 5 ccm einer verd. Schwefels. gel. (1 Vol. S. + 4 Vol. W.). — Ausführung: Man mißt das Acetylen zunächst in einer mit Hg gefüllten Gasbürette, treibt es dann in eine mit Hg gefüllte Gaspipette, welche 3 ccm obiger sauren CuSO_4 -Lsg. enthält, die durch Zuführung einer genügenden Menge von Acetylen vorher für dieses Gas abgesättigt worden ist, schüttelt 3 Minuten u. mißt hierauf den verbleibenden Gasrest. Der 4. Tl. des so gefundenen Vol. entspricht dem PH_3 . (Im Original findet sich hier statt PH_3 als Druckfehler: Acetylen. D. Rf.) — Die Division des Gasrestes mit 4 gründet sich auf die Beobachtung, daß sich Acetylen-gas verschieden verhält, je nachdem es mit CuSO_4 -Lsg. allein oder mit CuSO_4 -Lsg. u. Hg bei Ggw. von PH_3 zusammengebracht wird, u. ferner darauf, daß im letzteren Falle die Volumverminderung, die durch die Absorption des PH_3 aus Acetylen entsteht, genau dem 4-fachen Vol. des vorhandenen PH_3 entspricht. — Die Beleganalysen weisen nicht geringe Schwankungen auf, die sich ungezwungen durch die leichte Zers. des PH_3 durch den im W. der feucht zu haltenden Büretten gel. O unter Einw. des Lichtes erklären, und zum teil wohl auch darauf zurückzuführen sind, daß das

Reagens schwer in stets gleicher Weise mit C_2H_4 gesättigt zu erhalten ist. (Z. angew. Ch. 1898. 53—55. 18/1. [5/1.] Dresden. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Ad. Carnot, Über die Trennung und Bestimmung von Jod, Brom und Chlor. Die vom Vf. benutzte Methode beruht auf folgenden Rkk.: In einem Gemenge von gel. Jodiden, Bromiden und Chloriden verdrängt mit nitrosen Dämpfen beladene H_2SO_4 vollkommen das Jod in der Kälte, ohne auf HBr oder HCl einzuwirken. Das ausgeschiedene Jod wird durch Schütteln mit CS_2 gewonnen und titrimetrisch bestimmt. Setzt man nun H_2SO_4 und Chroms. zu, so wird bei $\frac{1}{2}$ —1-stündiger Erhitzen auf 100° das Brom vollkommen in Freiheit gesetzt. Es wird in CS_2 aufgenommen und ebenfalls titrimetrisch bestimmt. In beiden Fällen wird keine Spur Chlor frei. Die Bestimmung des Chlors erfolgt dann mittels $AgNO_3$. Das Jod wird durch Zusatz von Na-Hyposulfit zur Lsg. in CS_2 bis zur vollständigen Entfärbung ermittelt. Brom wird in gleicher Weise bestimmt, nachdem man erst KJ zugesetzt hat. Vf. teilt eingehend die bei dem Verf. einzuschlagende Methode mit und giebt eine Reihe von Beleganalysen. Sind die Chloride in bedeutend größerer Menge, als die Bromide und Jodide vorhanden, so kann man nach der Bestimmung des J und $Br \frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ der anfänglichen Lsg. zur Bestimmung des Cl benutzen, indem man unter Verwendung von Kaliumchromat als Indikator mittels $AgNO_3$ -Lsg. titriert u. von dem angewandten $AgNO_3$ dann die dem Br und J entsprechende Menge abzieht. Dadurch erhält man dann direkt die dem Cl entsprechende Menge.

Zum einfachen *qualitativen Nachweis geringer Mengen Brom und Jod in Gegenwart von viel Chlor* kann man in folgender Weise verfahren: 1. Das Jod wird aus der neutralen Lsg. mittels nitrosen H_2SO_4 ausgeschieden u. in CS_2 gel., die violette oder rosenrote Färbung ist sehr empfindlich. 2. Zu der vom Jod befreiten Lsg. wird Chroms. und H_2SO_4 gesetzt, erhitzt und dann mittels Fluoresceinpapier (vgl. BAUBIGNY, C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 654; C. 97. II. 1157) geprüft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 187—91. [17/1.*].) HESSE.

Walther Hempel, Über die Anwendung des metallischen Natriums, Magnesiums und Aluminiums in der qualitativen Analyse. (Z. anorg. Ch. 16. 22—25. 18/1. [2/11. 1897.] Dresden. — C. 98. I. 221.) MEYER.

G. Wyrouboff u. A. Verneuil, Über die Trennung der Thorerde von den Certerden. Die Darst. von reinem Cerium ist ziemlich einfach. Man l. den Nd. in HCl , fügt zur w. Lsg. etwas Phosphors., verdampft bis zur pastenförmigen Konsistenz, nimmt mit W. auf und filtriert. Alle Thorerde bleibt zusammen mit einigen Prozenten Cer zurück. Das Filtrat enthält vollkommen thorfreies Ceriumchlorür. — Die Darst. reiner Thorerde ist bedeutend schwerer. Die von CLÈVE (Bull. Soc. Chim. Paris 43. 57; C. 85. 198) angegebene Rk. kann zur Darst. von reinem Thorium benutzt werden. Versetzt man das möglichst säurefreie Nitrat mit H_2O_2 und erhitzt auf 60° , so wird das gesamte Th ausgefällt. Die Rk. ist so empfindlich, daß man 1% Th in einem Gemenge erkennen kann. Die so gefällte Thorerde enthält noch Cer, besonders wenn letzteres in großem Überschufs vorhanden ist. Löst man die Thorerde wieder in HNO_3 und fällt noch einmal mit H_2O_2 , so erhält man ein Prod. mit nur $0,1\%$ Verunreinigungen. Eine dritte oder vierte Fällung reinigt das Th von den letzten Spuren Cer. Praktischerweise verfährt man bei Anwendung von einigen hundert Gramm Substanz in der Weise, daß man das Gemenge der Nitrate mit überschüssigem 10% igem Ammoniumcarbonat, dem etwas NH_3 zugesetzt ist, behandelt. Die gesamte Thorerde geht dann in Lsg. und enthält nur wenige Prozente der anderen Erden. Eine Fällung mit H_2O_2 genügt dann, um eine fast reine Thorerde zu erhalten.

Zur *quantitativen Bestimmung der Thorerde* verfährt man in folgender Weise:

Die Lsg. der Nitrats wird zur Trockne verdampft, mit 100 ccm H₂O und 10 ccm H₂O₂ versetzt und einige Minuten erhitzt. (Das H₂O₂ des Handels, welches fixe Bestandteile enthält, muß erst destilliert werden, bevor es zu obiger Rk. angewandt wird.) Der voluminöse Nd. wird abfiltriert und gewaschen, bis NH₃ keinen Nd. in den Waschwässern erzeugt. Der Nd. wird in einigen Kubikzentimetern w. W., welchem 2 g NH₄J und 2 ccm HCl zugesetzt sind, gelöst. Die w. Lsg. wird durch das erste Filter filtriert, um die anhängenden Teile des Nd. zu lösen, gewaschen, die Lsg. mit NH₃ gefällt und das Hydroxyd filtriert u. calciniert. In dem Filtrat des Peroxyds werden durch Füllen mit NH₃ die anderen Erden bestimmt. Ist der mit H₂O₂ erhaltene Nd. nicht vollkommen weiß, so muß das Hydroxyd in HNO₃ gel. und die Operation wiederholt werden. Diese doppelte Fällung ist in allen Fällen ratsam. Folgende Resultate wurden mittels dieser Methode erhalten. Unter III. sind die bei einer einzigen Fällung erhaltenen Resultate angegeben:

	I.		II.		III.	
	Angewandt	Gefunden	Angewandt	Gefunden	Angewandt	Gefunden
ThO ₂	0,3670	0,3655	0,3645	0,3640	0,0508	0,0475
Ce ₂ O ₃	0,0231	0,0229	0,0214	0,0370	0,9485	0,9515
LaODiO	—	—	0,0140		—	—

Die von DENNIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 947; C. 97. I. 128) vorgeschlagene Methode hat die Nachteile, daß sie ein unbequemes Reagens benutzt, und daß die Thorerde einige Prozente Ce mitreißt, welche durch eine zweite Fällung nicht eliminiert werden. Ein Gemenge von 0,0952 ThO u. 0,0927 CeO ergab nach dem Ausfällen des ThO₂ mit N₂K nur 0,0896 CeO. Das ausgefällte ThO₂ hatte also 3,4% des CeO mitgerissen. Beim Lösen des Nd. in HNO₃ und Füllen mit H₂O₂ ergab das Filtrat 0,0028 CeO. Das obige Verf. ist also nicht nur praktischer, sondern auch genauer, als das Verf. von DENNIS. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 340 bis 343. [24/1.*].)

HESSE.

Adolf Jolles, *Weitere Beiträge zur Bestimmung des Eisens im Blute mittels des Ferrometers*. Der App. (Dtsch. med. Wchschr. 23. 148; C. 97. I. 719) gestattet die rasche und genaue Bestimmung des Fe in einem Tropfen Blut, falls alle Vorschriften strikte eingehalten werden, und alle Reagenzien frei von Fe sind. Die ermittelten Volumprocente lassen sich an Hand einer Tabelle leicht in Gewichtsprocente umrechnen. — Die Anschauung, daß man nach einer bestimmten Formel den Hämoglobingehalt aus dem Eisengehalt umrechnen könne, ist unrichtig. Beide stehen durchaus nicht im konstanten Verhältnis zu einander. Vf. ermittelte an gesunden und kranken Personen den Eisengehalt im Blute zu 0,0413—0,0559 Gewichtsprozent oder in Kubikzentimetern der Vergleichsfl. am Ferrometer abgelesen zu 6,2—8,8. (Pharm. Post 31. 29. 16/1. Wien.)

v. SODEN.

L. Sostegni, *Über die Methoden zur Analyse von Kupfersalzen* (vergl. Staz. sperim. agric. ital. 28. 167; C. 95. II. 417). (Zweite Mitteilung.) Wie schon in der ersten Abhandlung erwähnt wurde, schaden kleine Mengen von Eisen bei der Abscheidung des Kupfers als Oxydul und darauffolgenden Reduktion des Oxyduls zu metallischem Kupfer nicht. Größere Mengen von Eisen sind dagegen schädlich, da sie sich mit dem Oxydul niederschlagen können. Da eine Entfernung des Eisens in diesem Falle durch Fällung mit NH₃ wegen der Löslichkeit der Kupferverb. in NH₃ Schwierigkeiten macht, so sucht Vf. diese Fällung des Eisens zu umgehen und

gibt zu diesem Zwecke das folgende Verf. an: Man l. 1 g des Kupfersulfats in 25 ccm W., fügt einige Tropfen konz. HNO_3 hinzu, kocht, neutralisiert mit NaOH , versetzt mit Seignettesalz u. fällt das Kupferoxydul durch Kochen mit Zuckerlag. Ist alles Eisen in Form der Ferriverb. vorhanden, so wird mit dem Kupferoxydul keines niedrigerissen. — Mit der Titration des Kupfersulfats mittels Natriumsulfid erhält Vf. im Gegensatz zu den Angaben von BORNTÄGER nicht übereinstimmende Resultate und schreibt diese Unsicherheit dem Umstande zu, daß geringe Mengen Kupfersulfides gel. bleiben u. in diesem Zustande äußerst leicht zu Sulfat oxydierbar sind. Um diesem Übelstande abzuhelfen, titriert Vf. in einer Atmosphäre von Wasserstoff und erzielt in der That bessere Resultate. Zu dieser Titration in Wasserstoffatmosphäre dient der nebenstehende Apparat. Die Bürette *C* ist durch ein Stück Gummi mit der Kapillare *m* (Thermometerrohr), welche den Kautschukstopfen des Erlenmeyerkolbens *A* durchbohrt, verbunden. Bei *d* tritt der Wasserstoff in das Doppelrohr *B*, passiert die Fl. u. tritt bei *b* wieder aus. Die Öffnung bei *b* kann durch einen kleinen Stopfen verschlossen werden. Der kleine App. *c-f* dient als hydraulischer Verschluss, um den Kolben *A* stets mit Wasserstoff gefüllt zu erhalten. Die Kapillare *g* endlich kann durch *b* in die Fl. eingeführt werden, um gegen Ende der Titration kleine Proben zur Tüpfelrk. auf alkal. Bleiacetatpapier herauszuholen. Mit diesem App. kann, wie leicht ersichtlich, im Wasserstoffstrome titriert werden. — Da die Endrk. bei der PARKER'schen Methode, bei welcher Kupfersulfat mit Cyankalium bis zur Entfärbung titriert wird, nicht immer scharf zu erkennen ist, so empfiehlt Vf. die Ausführung einer Tüpfelrk. außerhalb des Titriergefäßes, bei welcher man je einen Tropfen der zu titrierenden Lag. und einer 20%igen Natriumsulfidlsg. zusammen laufen lassen soll. (Staz. sperim. agric. ital. 30. 656—62.) FROMM.

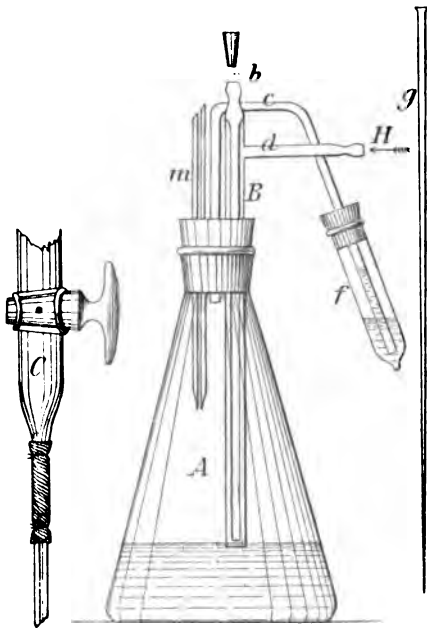


Fig. 46.

Melchior Kubli, *Beitrag zur Prüfung des Chinins*. Polemik gegen O. HESSE (vgl. Arch. der Pharm. 235. 114; C. 97. I. 886). Vf. bleibt dabei, daß seine kombinierte Prüfungsmethode des Chinins absolut richtige Resultate giebt. In einer längeren kritischen Besprechung der Gegenvers. von HESSE wird nachgewiesen, daß dieselben direkt die Vorzüglichkeit von Vf.'s Methode darthun. (Arch. der Pharm. 235. 619 bis 633. 31/12. [21/9.] 1897.) v. SODEN.

J. Werder, *Das Refraktometer in der Wachsuntersuchung*. (Fortsetzung von Seite 477.) In dieser Abhandlung bringt der Verfasser eine tabellarische Zusammenstellung der Refraktionswerte für verschiedene Wachsorten, sowie für einige Verfälschungsmittel. Die Refraktionszahlen bei 40° C. für reines Bienenwachs, gebleicht oder ungebleicht, liegen zwischen den Skalenteilen 42—46 des ZEISS'schen Refraktometers. Die niedrigsten Refraktionen zeigten zwei Sorten aus Savoyen und Egypten (42,6° und 42,8°), die höchste ein gelbes Casablanca-wachs (45,4°). Weit aus

die Mehrzahl der Proben zeigte Refraktionen zwischen 44 und 45°. Von üblichen Verfälschungsmitteln kommen Ceresin (41,0°) und Japanwachs (47,0°) dem Bienenwachs am nächsten. Andere sehr häufige Verfälschungsmittel, wie Paraffin (22,5°) und Stearinkerzenmaterial (30,0°) zeigen wesentlich niedrigere Refraktionen, sind also auf diesem Wege leicht u. sicher zu ermitteln. Die angeführten Versuchsergebnisse haben nur einen vorläufigen Charakter, zeigen aber den Wert dieser leicht ausführbaren Methode. (Chem. Ztg. 22. 59. 26/1. St. Gallen. Chem. Lab. d. Kantona.) POSNER.

Giulio Morpurgo, Über die Bedeutung des Bleicarbonats in der chemischen Analyse. Gefälltes, fein verteiltes Bleicarbonat empfiehlt sich als Ersatz des Bleiessigs zur Reinigung und Entfärbung von Fll., in denen Zuckerarten polarimetrisch, volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt werden sollen. — Darst.: Man fällt PbN_2O_6 - oder Pb -Acetatlg. durch Na_2CO_3 -Lsg., wäscht den Nd. gründlich aus, reibt den Nd. mit W. zu einem dicken Brei an, sättigt diesen mit CO_2 u. hebt die M. feucht auf. — Bei der Zuckerbestimmung im Harn schüttelt man 10 ccm Harn mit 0,5 g Bleicarbonatbrei bei höchstens 20°. H_2S , größere Mengen Harns., Farbstoffe u. mehrere organische SS. werden dadurch entfernt, und bakterientrübe Harns durch diese Behandlung völlig geklärt. — Beim Wein schüttelt man 100 ccm mit 5–10 ccm des breiigen Bleicarbonats; erwärmt auf 30° u. filtriert nach 2 Stdn. Bei stark gefärbten Rotweinen muß eine Behandlung des Filtrats mit einer geringen Menge gut ausgeglühter Blutkohle folgen, Weine, die frei von Essigs. sind (solche giebt es nicht. D. Rf.), liefern ein fast bleifreies Filtrat. Verfasser nimmt an, daß der Wein bei Behandeln von 100 ccm mit 10 ccm dicken Bleicarbonatbreies (für die Dicke des Breies ist kein Maß angegeben. D. Rf.) eine 2% ig. Verd. erfährt, welche bei der nachfolgenden Zuckerbestimmung nach KJELDAHL oder SOXHLET kaum zu berücksichtigen sei: „Sollte jedoch das Filtrat Spuren von Pb enthalten, was bei sauren Weinen der Fall ist, dann müßte man so lange Na_2SO_4 in Pulverform zusetzen, bis kein Nd. mehr gebildet wird.“ Bei der Berechnung ist die minimale Menge Na_2SO_4 außer Betracht zu lassen. — Bleicarbonat kann auch bei der Unters. auf Alkaloide, sowie zur Abscheidung des Mannits, des Glycerins u. a. Stoffe erfolgreich benutzt werden. (Pharm. Post 31. 17–18. 9/1. Triest. Lab. Vf's) HEFELMANN.

F. Dietze, Die Morphinbestimmung der Tinctura Opii crocata. Vf's Unters. ergaben folgendes: Die Darstellungsvorschrift obiger Tinktur ist unpraktisch, weil bei längerer Aufbewahrung infolge des großen Gehaltes an den Bestandteilen aus Gewürzen sich Morphin in unl. Form abscheidet, wodurch die Tinktur naturgemäß schwächer wird. Die Prüfungsvorschrift des Deutschen Arzneibuches giebt zu niedrige Zahlen für den Morphinumgehalt; man muß die Menge des vorgeschriebenen Ammoniaks vergrößern und mit $\frac{1}{4}$ - oder $\frac{1}{5}$ -Normalammoniakfl. arbeiten. Das D. giebt ferner keinen Anhaltspunkt für die Wirksamkeit einer Opiumtinktur. Die Morphinumbestimmung nach der Vorschrift der Pharm. Austr. VII gab ganz unzuverlässige Resultate. (Pharm. Ztg. 43. 40–41. 15/1.; 56. 22/1. Berlin. Lab. von J. D. RIEDEL.) v. SODEN.

W. Spalteholz, Die Bestimmung von Phenolen in Desinfektionsmitteln bei Gegenwart von Seifen. In Phenolpräparaten, welche Seifen enthalten, z. B. Creolin, Lysol u. a., können die Phenole nicht nach der gewöhnlichen Methode bestimmt werden. Es wurde hierfür empfohlen, die Phenole bei einer Temperatur bis zu 210° durch einfache Dest. zu isolieren, doch ist dies nur unvollkommen möglich. FRESSENIUS und MARKIN geben daher an, daß man die Phenole unter Zusatz von Mineralsäure durch Wasserdampf abtreiben soll. Vf. findet nun, daß bei Präparaten, welche keine alkal. Rk. zeigen, also die Phenole in ungebundenem Zustande enthalten, wie dies bei Creolin, Lysol, sowie bei dem sog. l. Kresol der Fall ist, die Minerals. nicht er-

forderlich ist. Man erhitzt das Material vorsichtig auf 200° und treibt bei 200—220° mit Wasserdampf ab. Bei Ggw. von Oleinseifen darf die Temperatur nur bis 210° gesteigert werden, da sonst Olein übergeht. Das Destillat wird mit Bzl. ausgezogen und in diesem Auszug die Phenole mit NaOH bestimmt. (Chem.-Ztg. 22. 58. 26/1. Amsterdam.)
POSNER.

C. Aschman, Zur Bestimmung der Jodzahl. Um übereinstimmende Jodzahlen für dasselbe Öl oder Fett zu erhalten, muß der Titer der chlorjodhaltigen Lsg. konstant bleiben, die Dauer der Einw. die gleiche sein, das Schütteln auf eine bestimmte Zahl beschränkt werden und die Temperatur während der Dauer der Einw. dieselbe bleiben. Vf. giebt eine Chlorjodlsg. an, deren Titer unveränderlich bleibt, u. welche Jodzahlen giebt, die von den ursprünglichen HÜBL'schen nicht sehr abweichen, obgleich sie nicht auf das Gewicht, sondern auf das Volum der Öle berechnet sind. Vf. findet nämlich das Abmessen der Öle einfacher und genauer, als das Abwägen. Darst. der Lsg.: 30 g reines Jodkalium werden in 100 ccm W. gel. und dann gewaschenes Chlor in die Lsg. geleitet. Sobald das Jod ausgeschieden ist, schüttelt man um, damit sich dasselbe schneller wieder auflöst. Ist dies geschehen, so leitet man noch etwa 2 Minuten lang Chlor ein u. läßt die Lsg. 5—6 Stdn. kühl stehen. Hierbei scheidet sich Jods. und jodsaures Kali ab. Geschieht dies nicht, so muß man die Krystallisation durch einige Krystalle jodsauren Kalis anregen. Dann wird die Fl. unter Nachspülen mit W. abgegossen und zu einem Liter aufgefüllt. Nun wird die Chlorjodlsg. so eingestellt, daß 10 ccm derselben nach Zusatz von 10 ccm Jodkaliumlsg. (20 : 100 W.) genau 40 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfatlsg. (24,8 in 1 l) erfordern. Die ursprünglich erhaltene Lsg. ist stärker, muß also mit der berechneten Menge W. verd. werden. Die Chlorjodlsg. ist Jahre lang haltbar u. ungiftig. (Chem.-Ztg. 22. 59. 26/1. Ettelbrück, Luxemburg. Landw. Vers.-Stat.)
POSNER.

M. Schmoeger, Über die Fettbestimmung im Rahm mittels des Gerber'schen Zentrifugalverfahrens „Acidbutyrometrie“. In den GERBER'schen Butyrometern kann man höchstens noch die Fettsäule ablesen, die eine Milch mit 8% Fett liefert. Für fettreicheren Rahm schreibt GERBER vor, 1 g Rahm mit 12 ccm h. W., 1 ccm Amylalkohol und 6,5 ccm H_2SO_4 zu behandeln. Nach Vers. von v. WÜLCKNITZ liefert dieses Verf. zu niedrige Resultate. Zwischen der klaren gelben Fettsäule und der wss. Schicht entsteht stets eine schwarz gefärbte Zwischenschicht, welche wie besondere Vers. ergaben, aus Amylalkohol besteht. Da in diesem Fett nicht unl. ist, so ist auf genaue Resultate nicht zu rechnen. — Da in der Litteratur bisher eine Angabe darüber fehlte, nach welchem Prinzip eigentlich die Teilung der Butyrometerröhrchen ausgeführt ist, und was aus dem 1 ccm Amylalkohol wird, so prüfte Vf. diese Frage. Es wurde gefunden, daß das Vol., das durch 90 Teilstriche = 9% Fett gemessen wird, ca. 1,12 ccm beträgt. Da zu einer Bestimmung 11 ccm Milch angewendet werden, durchschnittlich D^{15} der Milch 1,03 und D^{20} des Fettes ca. 0,90 ist, so berechnen sich für 9% Fett ein Vol. von 1,13 ccm. Schon aus der Übereinstimmung von Befund und Berechnung geht hervor, daß die Kalibrierung unter der Annahme ausgeführt worden ist, daß sich das Fett aus den 11 ccm Milch quantitativ und ohne Beimischung von Amylalkohol abscheidet. Direkte Vers. bestätigten diese Annahme, wenn genau die von GERBER für die Milchfettbestimmung angegebenen Verhältnisse eingehalten wurden. Erst bei längerem Stehen schieden sich bei Vers., bei denen wechselnde Mengen W. für die 11 ccm Milch verwendet wurden, mehr und mehr Spuren einer dunklen Amylalkoholschicht ab. Man lese also bei den Analysen thunlichst bald ab und nicht erst nach längerem Stehen in der Kälte und nochmaligem Erwärmen.

Fettbestimmung im Rahm. Ändert man das GERBER'sche Verf. für Rahmunters. derart ab, daß das Verhältnis zwischen Rahm, S. und Amylalkohol ca. das-

selbe ist, wie bei der Milchkunters., so ergeben sich gegenüber der Gewichtsanalyse kaum Differenzen, die $\frac{1}{2}\%$ übersteigen, während nach GERBER's Rahmuntersuchungsverf. häufig ganz falsche Zahlen erhalten werden. Bei dem gewöhnlichen, mit der Zentrifuge gewonnenen Rahm wird es meist genügen, 1 Tl. Rahm mit 2 Tln. W. zu mischen. (Milch-Ztg. 27. 33—35. 15/1. Danzig. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

N. Gerber und M. M. Craandijk, *Über die Bestimmung von Fett in Rahm, Butter und Käse*. Zur genauen Fettbestimmung in diesen Prodd. haben Vff. ein Butyrometer konstruiert, das 5 g, bzw. 5 ccm Rahm, Butter oder Käse aufnehmen kann, und die direkt ausgeschiedene Fettmenge selbst bei wasserfreiem Butterfett in seinem kalibrierten Teile faßt, und welches endlich eine Ablesung ebenso scharf möglich macht, wie bei der Milchkunters. Vff. stimmen SCHROTT-FIECHTL völlig bei, der ein Abmessen des Rahms verwirft und genaues Abwägen desselben fordert. Belege sollen später folgen. (Milch-Ztg. 27. 35. 15/1. Zürich.) HEFELMANN.

A. Stood, *Zur Titration des Bittermandelwassers*. Bei konz. Bittermandelwasser genügen die von dem Deutschen Arzneibuch für die Titration vorgeschriebenen 5 Tropfen Kalilauge nicht immer, um alle vorhandene Blaus. in Cyankalium überzuführen. Es ist dann notwendig, anstatt 5 Tropfen 10 Tropfen Kalilauge zu nehmen. (Apoth.-Ztg. 13. 43. 19/1.) V. SODEN.

Technische Chemie.

F. H. Bowman, *Dampf, Gas und Elektrizität als Energiequellen in chemischen Fabriken*. Der Vf. zieht Gaskraftmaschinen den Dampfmaschinen vor. Elektrische Kraftübertragung ist in chemischen Fabriken wegen des Einflusses von Staub und Gasen auf Leitung und Dynamomaschinen nicht anwendbar und außerdem zu teuer. (J. Soc. Chem. Ind. 16. 975—77. 31/12. [3/12.*] 1897. Manchester Section.) BODL.

Julius Ohly, *Über die Anwendung von Acetylen in Bergwerken*. Das Acetylen hat sich als vorzügliches Mittel zur Beleuchtung in Bergwerken erwiesen. Der zu diesem Zwecke hergestellte App. besteht aus einem Wasserreservoir, einem Drahtnetz für die Aufnahme des Calciumcarbids, einem Gasbehälter, Brenner und beweglichem Reflektor. (Chem.-Ztg. 22. 40. 19/1. Denver. Colorado.) POSNER.

F. J. R. Carulla, *Die Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff*. Man kann technisch sehr gut Schwefel aus Schwefelwasserstoff gewinnen, wenn man die Rk. benutzt:



Man benutzt als Quelle des Schwefeldioxyds am besten wertlose pyritische Schiefer. (J. Chem. Soc. Ind. 16. 980—81. 31/12. [15/12.*] 1897. Nottingham Section.) BODLÄNDER.

Julius Ohly, *Über Ultramarinfabrikation*. Bei der Bereitung von Ultramarin aus Kaolin, Glaubersalz, Soda, Schwefel u. Holzkohle stellt Weizenkleie den besten und billigsten Ersatz für die Holzkohle dar. Wird die Kleie mit den anderen Bestandteilen innig gemischt, so bildet sich beim Glühen eine äußerst feine Kohle, welche nur wenig Asche hinterläßt u. wesentlich zur Gewinnung einer feinen Ware beiträgt. (Chem.-Ztg. 22. 40. 19/1. Denver. Colorado.) POSNER.

H. Livingstone Sulman u. Frank L. Teed, *Der Sulman-Teed-(Bromcyanid)-Prozess der Extraktion von Gold*. (Vergl. C. 96. I. 232.) Bei der Auflösung des Goldes in Cyankalium ist die Ggw. von Sauerstoff notwendig. Wegen der Langsamkeit dieses Prozesses treten zahlreiche Nebenrkk. ein, namentlich durch Oxydation

von Kiesen u. anderen Sulfiden, die Cyanid zerstören u. den Sauerstoff verbrauchen. Für manche Erze ist das einfache Cyanidverf. überhaupt nicht anwendbar, namentlich nicht für pyritreiche Erze und für Schliege. In diesen Fällen kann statt der Chlorierung das Cyanidverf. angewandt werden, wenn man den Lsgg. Cyanbromid zusetzt. Es erfolgt hierbei die Rk.:



Durch die Ggw. von Cyanbromid wird die Einw. von Luftsauerstoff unnötig gemacht und dadurch die Zers. der Lauge verringert. Besonders vorteilhaft wirkt das Bromcyan dadurch, daß es die Auflösung auch größerer Stücke Gold beschleunigt. Man braucht etwa $\frac{1}{4}$ von dem Gewicht des Cyankaliums an Bromcyan u. soll einen Überschufs an Bromcyan vermeiden. Zur Bestimmung des Bromcyans in der Endlauge bedient man sich der Rk.:



Bromcyan läßt sich analytisch zum Nachweis von Jodiden in Ggw. von Cyaniden benutzen; es bietet vor Chlor und Brom den Vorteil, daß es, auch im Überschufs zugesetzt, auf das abgeschiedene Jod nicht einwirkt.

Es werden die Einrichtungen beschrieben, mit denen auf zwei Werken, in Canada und in Australien, nach dem Bromcyanverf. gearbeitet wird. Die Extraktion ist in 14 Stunden beendet, so daß aus dem Erz nach der Extraktion auch durch Königsw. kein Gold mehr ausgezogen werden kann. Man kann die Lsg., deren Cyan und Bromcyangehalt noch nicht völlig verbraucht ist, zur Extraktion neuer Mengen Erz benutzen, ohne vorher das Gold fällen zu müssen. Die Abscheidung des Goldes aus der Lsg. erfolgt durch Zinkstaub, den man in trichterartige Gefäße bringt. In sie tritt die Lauge von unten ein u. wirbelt den Zinkstaub auf. Je höher die Fl. tritt, um so langsamer wird der Strom, so daß sich das Zink vollständig absetzt, noch ehe die Fl. über den Rand tritt. Der goldhaltige Zinkstaub wird mit Koks gemischt und der Dest. unterworfen, wobei durch gutes Abdichten der Gefäße dafür gesorgt wird, daß keine Luft in die Retorte zurücktreten kann. Die Öffnung ist nur so groß, daß die Zinkdämpfe austreten können. Hierbei wird wieder Zinkstaub gewonnen, und es fallen die beträchtlichen Verluste an Gold weg, die sonst bei der Verarbeitung des goldhaltigen Zinkes durch Verstäubung verursacht werden. In der Diskussion wurde das Verf. von mehreren Seiten wenig günstig beurteilt. (J. Chem. Soc. Ind. 16. 961—70. 31/12. [6/12.*] 1897. London Section.) BODLÄNDER.

F. Dietze, *Ausländisches gelbes Bienenwachs.* Ausländische, garantiert reine Sorten von Bienenwachs, meist afrikanischen Ursprunges, zeigten sich im allgemeinen als normal. Nur das deutsch-ostafrikanische Wachs zeigte das auffällige D. 0,965, und F. der abessinischen und chilenischen Sorte war 1,5° höher, als der deutscher Normalware. Eine höhere Verseifungszahl als 97 hatten die Proben von Mazagau und Tunis, eine niedrigere als 93 die von Brasilien und Chile. Die Verhältniszahl von CasablancaWARE zeigte die größte Abweichung von der Normalzahl (4,1 statt 3,75). — Die vom Vf. beobachteten abnormen Zahlen bei sieben Proben schloßen sich an die von NIEDERSTADT u. WEINWURM bei gewissen Sorten von ausländischem Bienenwachs bemerkten Abnormitäten an und erklären sich vielleicht am ehesten durch die Verhältnisse einer von der deutschen ganz verschiedenen Flora der meist tropischen Ursprungsländer. (Vgl. auch die Analysen G. BUCHNER's bei chinesischem und indischem Wachs; S. 151. Ref.) (Pharm. Centr.-H. 39. 37—39. 20/1. Berlin. Pharm. Lab. d. Firma J. D. RIEDEL.) HEFELMANN.

L. Geschwind, *Untersuchung der Beize von Rouil.* Die ROUIL'sche Beize spielt bekanntlich in der Seidenfärberei eine große Rolle und wird hauptsächlich in Lyon

verbraucht. Es ist eine Lsg. von mehr oder weniger basischem Ferrisulfat, das in richtiger Beschaffenheit etwa der Formel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ entspricht. Bei Aufsicht soll die Lsg. dunkelrotbraun, bei Durchsicht rötlichen Schein zeigen; schwärzliche oder grünlische Lsgg. sind fehlerhaft bereitet. Früher stellte man zwei Arten von Beizen her: Rouil für Schwarz mit überschüssigem FeSO_4 und Rouil für Blau mit rein oxydischem Sulfat; neuerdings fabriziert man nur oxydulfreie Rouilbeizen. An Stelle von HNO_3 benutzt man jetzt NaNO_2 und H_2SO_4 zur Oxydation von FeSO_4 , wodurch wesentlich an Kosten gespart wird, ohne daß die Güte der Beize darunter leidet. — Gute Rouilbeize darf nur sehr wenig FeSO_4 und keine freie HNO_3 enthalten. Zur Handelsanalyse des Rouils bestimmt man: SO_4 , FeSO_4 , Gesamt-Fe u. NaHSO_4 . — 1. SO_4 . Man oxydiert mit Br, scheidet durch Doppelfällung Fe ab und fällt im Filtrat SO_4 mit BaCl_2 . Für gewöhnlich genügt direkte Fällung von SO_4 des mit HCl angesäuerten verd. Rouil mit BaCl_2 . — 2. FeSO_4 . Titration mit KMnO_4 . — 3. Gesamt-Fe. Man verjagt letzte Reste von HNO_3 mit H_2SO_4 , reduziert die Sulfatlsg. mit Zn und titriert mit KMnO_4 . Die organischen Stoffe müssen durch Sieden mit H_2SO_4 wie bei der N-Bestimmung nach KJELDAHL völlig zers. sein. — 4. NaHSO_4 wird annähernd wie folgt bestimmt: Man versetzt 10 ccm Beize mit gemessenem Überschuß an N.-NaOH-Lsg. und bringt Lsg. und Nd. auf 500 ccm, schüttelt um, filtriert und titriert in 100 ccm Filtrat den NaOH-Überschuß mit N.- SO_3 zurück. Aus der verbrauchten SO_3 -Menge u. der Gesamt- SO_3 -Menge des Rouil läßt sich Na als NaHSO_4 leicht berechnen. Neun Rouilproben zeigten folgende Zus.:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Prozente . . .	1,53	0,17	0	2,00	—
Fe_2O_3 (Gesamt), Prozente . .	17,09	15,90	14,30	15,00	14,74
SO_4 , Prozente	20,00	19,10	19,20	20,00	20,46
NaHSO_4 , Prozente	—	1,85	1,70	2,30	—
Bé., Grade	46	45	44	45	42
Fe_2O_3 erfordert von } der Formel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ } Prozente	16	15,30	15,40	16,00	16,30

	6.	7.	8.	9.
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Prozente	—	0,38	1,70	—
Fe_2O_3 (Gesamt), Prozente	15,80	14,80	14,10	14,50
SO_4	21,20	21,40	21,30	20,40
NaHSO_4	—	—	—	—
Bé., Grade	44,5	45	45	44
Fe_2O_3 erfordert von der } Formel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ } Prozente . .	16,90	17,10	17,00	16,30

(Rev. Chim. anal. appl. 6. 1—4. Januar.)

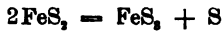
HEFELMANN.

Giuseppe Teyzeira, *Charakteristik der hauptsächlichsten Teerfarbstoffe*. Forta. von S. 288. Vf. setzt die Tabelle fort. (Boll. Chim. Farm. 37. 33—36. 15/1. Perugia.)

FROMM.

Oscar Simmersbach, *Über den Schwefelgehalt des Koks*. Der Schwefelgehalt des Koks, welcher bekanntlich sehr schädliche Wirkungen im Hochofenprozesse ausüben kann, hängt ab vom Schwefelgehalt der Steinkohle, von der chemischen Zus. der Steinkohlenm. und vom Löschen des Koks nach der Verkokung. Der Schwefel der Steinkohle ist hauptsächlich in Form von Schwefelkies, FeS_2 , weniger als „orga-

nisch gebundener“ S und sehr wenig als schwefelsaures Salz vorhanden. Im Koks-
ofen wird der Schwefelkies nach der Gleichung:



zerlegt, ebenso wird aus dem organisch gebundenen S ein mehr oder minder großer
Teil frei, während schwefelsaure Salze, z. B. CaSO_4 , zu CaS reduziert werden. Die
in der Steinkohlenasche vorhandenen Eisenoxyde, sowie Eisencarbonat u. Eisensilikat
werden andererseits im Koksofen zu Fe reduziert, welches mit dem freigewordenen S,
der sich sonst verflüchtigen könnte, FeS bildet u. so den Koks verunreinigt. Ebenso,
wenn auch in geringerem Maße, wirken die in der Steinkohlenasche vorhandenen
Ca- und Mg-Verbb. schädlich, indem sie mit den aus dem freien S entstandenen
S-haltigen C-Verbb. Sulfide bilden, z. B.:



Man ersieht hieraus, daß für den Schwefelgehalt des Koks nicht nur der S-Gehalt
der Steinkohle, sondern auch der Gehalt der Steinkohlenasche an Fe, Ca, Mg eine
Rolle spielt, indem bei einem hohen Gehalt der letzteren Metalle in der Asche viel
S gebunden wird und den Koks verunreinigt. Auf diese Weise kann aus einer
schwefelarmen Steinkohle doch ein schwefelreicherer Koks entstehen, was durch Bei-
fügen einer analytischen Zusammenstellung, welche kürzlich von C. v. JOHN ver-
öffentlicht worden ist, erläutert wird. Eine gewisse, wenn auch geringe Entschwefel-
ung tritt übrigens auch noch beim Löschen der glühenden Kokskuchen mit W. ein:



Vf. begründet dann weiter die schädliche Wirkung von schwefelhaltigem Koks
im Hochofenprozeß und giebt die Mittel an, welche zur Unschädlichmachung des
Koksschwefels beim Erblasen des Roheisens und beim Umschmelzen des Roheisens
im Kupolofen führen. Die Entschwefelung wird hauptsächlich durch Erzeugung einer
Schlacke mittels eines reichlichen Kalksteinzuschlags, welche den S aufnimmt, be-
wirkt. (Stahl u. Eisen 18. 18—21. 1/1. Zabrze.) v. SODEN.

H. Bunte, *Über die neuere Entwicklung der Flammenbeleuchtung.* (Vortrag.)
Nach einem kurzen Überblick über die Fortschritte, welche die *Herstellung des Leucht-
gases* in den letzten 20 Jahren in Europa und Amerika gemacht hat, giebt Redner
einen Abriss aus der Geschichte der *Flammenbeleuchtung*. Er zeigt, wie, nachdem
man sich lange Zeit mit Schnitt- und Rundbrennern von 15—20 Kerzen Leuchtkraft
begnügt hatte, das Auftauchen des elektrischen Bogenlichtes FRIEDRICH SIEMENS den
Anstoß gab, das Prinzip der Vorwärmung der Verbrennungsluft auf die Beleuch-
tungstechnik zu übertragen und die Regenerativ- oder Invertbrenner zu erfinden, und
wie dann 1881 EDISON's elektrische Glühlichter der Gasbeleuchtung eine ernstliche
Konkurrenz zu machen drohten, die aber bald durch AUER v. WELSBACH's Inkan-
deszenzbrenner (seit 1885—1886) aus dem Felde geschlagen wurde. Nach einem Hin-
weis auf das ungeahnt schnelle Aufblühen der Industrie der Edelerden, die durch
den immens gesteigerten Bedarf an Thor und Cer ins Leben gerufen wurde, setzt
Redner alsdann seine *Theorie des Gasglühlichtes* auseinander, die in folgenden Sätzen
gipfelt: Reines Cer u. reines Thor besitzen keineswegs ein besonderes Lichtemissions-
vermögen; denn Glühstrümpfe aus diesen Materialien für sich hergestellt, strahlen
nur ein schwach rötlich-gelbes, resp. fahlblaues, mattes Licht aus. Das Thorium
in den Glühstrümpfen, welches beim Verglühen seines Nitrates als sehr voluminöse,
schaumige M. zurückbleibt, dient nur dazu, dem in feinste Verteilung gebrachten
Cer das intensivste Glühen auf einem völlig feuerbeständigen, nicht hygroskopischen
Aschenskelett zu ermöglichen. Wie $\frac{1}{10}$ mg weißglühender Kohle, das, wie man be-
rechnen kann, in jedem Augenblick im leuchtenden Teil einer gewöhnlichen Gas-

flamme verbrennt, genügt, um den Lichteffect hervorzurufen, so sind die 4 mg Ceroxid, die ein Auer-Glühstrumpf enthält, hinreichend, um infolge der durch sie bewirkten, raschen und intensiven Vereinigung von H und O und durch die Verbrennung des stark vorgewärmten Leuchtgases im Flammenmantel, eine ganz außerordentlich hohe Temperatur hervorzurufen, durch welche das Oxyd zum heftigsten Glühen gebracht wird. Da die Leuchtkraft des Glühlichtes mit der Energie der Verbrennung an den Certeilchen des Mantels wächst, so muß man für einen reichlichen Zutritt von Luft zur Flamme sorgen; dies geschieht am besten durch die oben offene Form der Glühstrümpfe, welche ein schnelles Abziehen der Verbrennungsgase u. ein lebhaftes Einströmen von Luft gestattet. Im Anschluß an das Gasglühlicht widmet Redner dann dem durch Zusammenwirken von Chemie und Elektrotechnik entstandenen, „jüngsten, hoffnungsvollen Sprossen der Flammenbeleuchtung,“ dem *Acetylen*, einige Worte. Der allgemeinen Verwendbarkeit dieses Gases, welches die 14-fache Leuchtkraft u. doppelte Heizkraft des gewöhnlichen Gases besitzt und, in Luft verbrannt, eine Maximaltemperatur von 2420° liefert, stehen nur die im Vergleich zu anderen Gasen sehr ungünstigen Verhältnisse bezüglich der Explosionsgefahr (vergl. die Tabelle auf S. 19 des Originals) entgegen, doch hat das Acetylen schon jetzt als eminenter Lichtakkumulator für die mobile Beleuchtung (z. B. der Eisenbahnwagen) Bedeutung erlangt. — Zum Schluß giebt Redner eine interessante Zusammenstellung über den Effect und die Kosten der verschiedenen Beleuchtungssysteme und zeigt, unter Hinweis auf die enorme und stetige Steigerung des Gaskonsums im letzten Jahrzehnt, daß das elektrische Licht dem alten chemischen Flammenlicht nicht, wie viele meinten, den baldigen Untergang gebracht, sondern eine neue glänzende Periode des Fortschrittes eingeleitet hat, die zur Zeit noch nicht zum Stillstand gekommen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 5—25. 24/1. [22/11. 1897.]* Deutsche chemische Gesellschaft. Berlin.)

STELZNER.

Christian Göttig, Über die chemischen Vorgänge bei der explosiven Zersetzung von mit Sauerstoffspendern vermischten Nitroverbindungen. Bei der Explosion eines aus der GÜTLER'schen Fabrik in Reichenstein stammenden Pulvers, das nach I. zusammengesetzt war, ergaben sich ein fester Rückstand II. und gasförmige Zersetzungsprodd. III. ist die Analyse der wasserfrei gerechneten Pulvergase, IV. die Gesamtzus. der Zersetzungsprodd.:

I.					II.				
Bariumnitrat	9,83%				Organ. Substanz (Kohle) . .	9,51%			
Nitriertes Toluol	22,22 „				BaCO ₃	64,44 „			
Nitrocellulosen	67,96 „				In SS. unl. Rückstand, Alkali-				
	100,01%				carbonate etc.	26,05 „			
						100,00%			
	NO	CO ₂	CO	CH ₄	H	N	H ₂ O	Verbrennungsrückstand	
III. 10,75	27,48	36,02	9,01	1,94	14,80	—	—		
IV. 8,22	30,89	25,71	3,69	0,10	10,55	8,64	12,20.		

Das nitrierte Toluol bestand im wesentlichen aus der 2,4,6-Trinitroverb., doch enthielt es auch ein Öl, das anscheinend o-Nitrotoluol war. Die Nitrocellulosen waren teilweise in A.-Ä. l. und ergaben (nach DUMAS) durchschnittlich 12,33% N. — Die molekulare Zus. des Pulvers ergibt sich zu 11 Mol. C₁₂H₁₄(O·NO₂)₆O₄ + 10 Mol. C₆H₅(NO₂)₃·CH₃ + 4 Mol. Ba(NO₃)₂. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 25—28. 24/1. [10/1.] Berlin.)

STELZNER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Gummi. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen, *Verfahren zur Wiedergewinnung von Gummi aus Kratzenbändern.* Die mit dem Gummi verbundene Stofflage wird einige Zeit in dünner Seifenlauge mit oder ohne Zusatz von Soda oder Alkalien oder unter alleiniger Anwendung von Soda oder Alkalien erwärmt, um das mechanische Loslösen des Gummis von der Stofflage zu erleichtern. (Patentbl. 18. 840. DRP. 94 861. 27/3. 97.)

Organische Verbindungen, verschiedene. Hermann Mehner, Charlottenburg b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Cyaniden.* Um das nach Patent 91814 erzeugte Cyan im App. selbst zu binden, schaltet man bei der Cyanidschmelze an der positiven Elektrode eine Verb. vor, deren Kathion das Cyan aufnimmt. Man wählt am besten eine solche, die, wie beispielsweise Kochsalz, auch an der Anode ein verwertbares Erzeugnis, nach dem Beispiele also Chlor, liefert. Der im Hauptpatent beschriebene App. erfährt eine kleine Abänderung durch Anordnung eines Diaphragmas und eines Treppenrosters, der die Koksfüllung vom Diaphragma abhält. (Patentbl. 18. 848. DRP. 94 493. 29/11. 95; Zus.-Pat. zu 91 814 15/6. 95; vgl. 97. II. 606.)

Adolf Schmidt, Kassel, *Verfahren zur Darstellung von neutralen Blei-, Kupfer- und dergl. Acetaten unter Verwendung von komprimiertem Sauerstoff.* Die beiden Phasen in den Verf. der Darst. von Blei-, Kupfer- und dergl. Acetaten, d. h. die Oxydation des betreffenden Metalles durch komprimierten Sauerstoff und das Auflösen des gebildeten Oxyds in Essigsäure, werden umschichtig in zwei oben und unten durch Rohre mit einander in Verb. stehenden Kammern I und II ausgeführt. Beide Kammern sind mit Metallabfällen beschickt, die abwechselnd der Einw. des Sauerstoffs und der Essigs. dadurch ausgesetzt werden, daß die Fl. beispielsweise aus Kammer I durch eine Pumpe nach Kammer II gefördert wird, wodurch aus dieser Kammer der Sauerstoff nach Kammer I gedrückt wird. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde findet wieder ein Wechsel statt, bis eines der drei Ausgangsmaterialien (Metall, Sauerstoff, Essigs.) erschöpft ist und ergänzt werden muß. (Patentbl. 18. 850. DRP. 94 497. 16/8. 96.)

Carl Kellner, Wien und Hallein, *Verfahren zur Reduktion organischer Verbindungen auf elektrolytisch-chemischem Wege.* In einer mit Quecksilberkathode versehenen elektrolytischen Zelle bekannter Art I wird eine Alkalisalzlsg. der Einw. des Stromes unterworfen und das dabei abgespaltene Alkalimetall unter B. von Amalgam von dem Quecksilber aufgenommen. Dieses Amalgam wird durch eine Pumpe nach dem Reduktionsraum II geschafft und hier unter Einschaltung einer Sekundärelektrode (Kathode) mit der zu reduzierenden Lsg. in Berührung gebracht. Hier wirkt das Amalgam als Lösungsanode, während an der Kathode Wasserstoff auftritt, der die Nitroverb. reduziert.

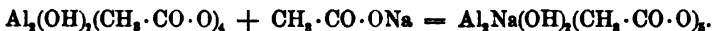
Die Regulierung der gewünschten Reduktion kann nun auf zweifache Weise geschehen.

1. Durch Veränderung des Hauptstromes. 2. Dadurch, daß man die Zersetzungsgeschwindigkeit des in II befindlichen Amalgams reguliert. Dies geschieht, wenn man die Kurzschlüsse zwischen der Sekundärelektrode und dem Amalgam entfernt und die Amalgamanode durch einen Regulierwiderstand mit der Kathode (Sekundärelektrode) verbindet. (Patentbl. 18. 860. DRP. 94 736. 11/2. 96.)

Compagnie Internationale des Procédés Adolphe Seigle, Paris, *Apparat zur Umwandlung schwerer Kohlenwasserstoffe.* Der App. besteht aus einem Verdampfer für die schweren KW-stoffe und einem Kondensator für die Umwandlungsprodd. Als Verdampfer dienen in ein erhitztes Bleibad eingesetzte und mit porösen Stoffen angefüllte Retorten, aus denen die Umwandlungsprodd. in gasförmigem Zustand entweichen, um eine ebenfalls mit porösen Körpern ausgesetzte Kolonne zu durchströmen. In diesem, oben als Kondensator bezeichneten Apparatteil werden

einerseits die entwickelten Dämpfe in Fraktionen kondensiert, andererseits die dem Verdampfer zugeführten schweren KW-stoffe vorgewärmt. (Patentbl. 18. 831. DRP. 94 846. 7/12. 95.)

Johann Heinrich Julius Athenstädt, Bremen, *Verfahren zur Darstellung leichtlöslicher, haltbarer Doppelverbindungen der essigsauren Thonerde mit essigsauren Alkalien*. Man bringt eine etwa 25%ige Lsg. von basischem Thonerdeacetat der Formel $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mit einer gleichwertigen Menge eines Alkaliacetats zusammen. Die Reaktion verläuft nach der folgenden Gleichung:



Das entstandene Salz krystallisiert gut, seine verd. Lsgg. sind unbegrenzt haltbar. Die Verwendung liegt auf medizinischem und technischem Gebiet (Färberei). (Patentbl. 18. 833. DRP. 94 851. 25/12. 96.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Monoalkyläthern aus Diakyläthern zweiwertiger Phenole*. In dem Verf. des Hauptpatentes läßt sich als Verseifungsmittel zur Abspaltung der einen Alkylgruppe von Diakyläthern zweiwertiger Phenole an Stelle des Alkali in alkoholischer Lsg. zweckmäßig wasserfreies Aluminiumchlorid verwenden, da es dann unnötig ist, in Autoklaven unter Druck zu arbeiten. Je nach der leichteren oder schwierigeren Abspaltung der vorhandenen Alkylgruppen arbeitet man in stärkerer oder geringerer Verdünnung mit einem indifferenten Medium, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff etc. Dieses Verf. ermöglicht die Herstellung der Monoäther mit Leichtigkeit in bester Ausbeute und vorzüglicher Reinheit; es bietet wegen der Einfachheit der Operationen und infolge seiner Billigkeit einen technischen Fortschritt. (Patentbl. 18. 833. DRP. 94 852. 28/4. 97; II. Zus.-Pat. zu 78 910. 4/2. 94.; vgl. I. Zus.-Pat. 92 651.; C. 97. II. 655.)

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Isolierung hydroxylierter Phenoläther aus Gemengen*. Die hydroxylierten Phenoläther zeigen, so nahe sie sonst in ihren Eigenschaften dem Phenol stehen, gegenüber Kaliumcarbonat ein ganz spezifisches Verhalten. Sie besitzen nämlich die Fähigkeit, mit Kaliumcarbonat krystallisierte Verb. zu bilden, eine Eigenschaft, welche dem Phenol und seinen Homologen völlig fehlt. Dieses auffallende Verhalten der hydroxylierten Phenoläther gegen Kaliumcarbonat kann vorteilhaft zur Gewinnung derselben aus Gemengen mit Phenolen — aus Holzteerölen wurde auf diese Weise Guajakol, Kresol, Äthylguajakol, Pyrogalloläther abgeschieden — oder mit anderen Substanzen, z. B. Terpenen im Nelkenöl, benutzt werden.

Zu diesem Behufe versetzt man das Gemenge mit Kaliumcarbonat unter Zusatz von etwas W. und befreit die sich ausscheidende Krystallmasse durch Abpressen und Waschen mit Ä. von anhaftendem Öl. Die krystallisierte Doppelverbindung wird dann mit verdd. SS. zersetzt, worauf man den reinen Phenoläther mit Wasserdampf abtreiben kann. (Patentbl. 18. 860. DRP. 94 947. 7/11. 96.)

Société Chimique des Usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon, *Verfahren zur Darstellung von Saccharin*. o-Sulfobenzaldehyd wird zunächst mit Phosphorpentachlorid und dann das erhaltene Chlorid (Schmelzp. 114°), das nach der Analyse und seinem chemischen Verhalten als eine Verb. der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHClSO}_2$ anzusehen ist, mit Ammoniak im Autoklaven erhitzt. Dabei soll

aus dem Chlorid sich zunächst das entsprechende Amid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH(NH}_2\text{)SO}_2$ bilden, das dann durch den Luftsauerstoff gemäß folger Gleichung in Saccharin übergeht:



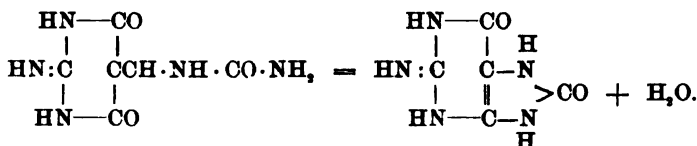
(Patentbl. 18. 849. DRP. 94 948. 5/12. 96.)

Richard Wolfenstein und Erich Bandow, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Hydrocotarnin aus Cotarnin*. Cotarnin wird in saurer Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur mit Hilfe von elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff reduziert, wobei gegenüber dem bisher bekannten Reduktionsverf. von BECKETT und WRIGHT mittels

Zink und Salzs. (Journ. of the Chem. Soc. 28. 577) bei quantitativer Ausbeute sofort ein reines, weißes Endprod. entsteht. (Patentbl. 18. 849. DRP. 94 949. 29/1. 97.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von Oxaminsäuren der Benzidinreihe. Oxamins. der Benzidinreihe, die noch eine freie Amidgruppe enthalten, erhält man, wenn man p-Diamine der Diphenylreihe (Benzidin, Tolidin etc.) mit Oxals. bei Ggw. eines indifferenten Lösungsmittels event. unter Druck erhitzt. Die so aus Benzidin gewonnene Amidodiphenyloxamins. ist in k. und h. W. fast vollkommen unlöslich; ihr Ammonsals krystallisiert aus w. W. in weißen, glänzenden Blättchen. Die S. liefert eine rein gelb gefärbte, in W. fast unlösliche Diazoverb. Ähnliche Eigenschaften weisen die aus Tolidin und Dianisidin gewonnenen Oxamins., die Amidoditolyl- und die Amidodianisiloxamins. auf. Die neuen SS. sollen zur Darst. wertvoller Azofarbstoffe dienen. (Patentbl. 19. 2. DRP. 95 060. 17/11. 96.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, Verfahren zur Darstellung von Imidoharnsäure aus Imidopseudoharnsäure. Ganz analog, wie sich nach dem Hauptpatente 94 283 die Pseudoharns. und ihre Alkylderivate in die entsprechenden Harns. überführen lassen, kann auch die Imidopseudoharns. (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 26. 2558) durch Erhitzen mit einer Minerals. (20%ige Salzs.) leicht in die entsprechende Imidoharns. gemäß folgender Gleichung verwandelt werden:



Die Imidoharns. zersetzt sich bei Erhitzen über 380°, ohne zu schmelzen. In W. ist sie außerordentlich schwer löslich, desgleichen in heißer Salzs. In starker Schwefels. löst sie sich beim Erwärmen leicht auf, und beim Erkalten krystallisiert ein Sulfat aus, welches beim Waschen mit k. W. die Schwefels. verliert. Sie ist auch in h. Ammoniak sehr schwer l. Mit Salpeters. oder Chlorwasser erhält man eine nur ganz schwache Murexidreaktion. (Patentbl. 19. 2. DRP. 95 062. 3/3. 97; Zus.-Pat. zu 94 283. 8/8. 96; vgl. S. 229.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Anhydro-p-amidobenzyl- (bzw. -m-toluy-)alkohol. Löst man Anhydroformaldehydanilin in kalter konzentrierter Salzsäure und läßt die Lösung stehen, so erstarrt sie nach einiger Zeit zu einer gelatinösen M. Diese löst sich leicht in Wasser, und die Lösung enthält nunmehr das salzsaure Salz einer Base, welche man durch Neutralisieren der Lösung mit Alkali in Form eines gelben amorphen Körpers gewinnen kann. Dieses Produkt stellt die durch Wasseraustritt zwischen Amido- und Alkoholgruppe entstandene amorphe Modifikation des p-Amidobenzylalkohols dar, welche, wie aus der Patentschrift 83 544 hervorgeht (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. Ref. 963 u. C. 96. I. 79) entsteht, wenn der primäre wasserlösliche p-Amidobenzylalkohol mit Säuren behandelt wird. Durch Auflösen von Anhydroformaldehyd-o-toluidin in kalter konzentrierter Salzsäure erhält man in analoger Weise Anhydro-p-amido-m-toluyalkohol.

Dieser ist dem Anhydroamidobenzylalkohol sehr ähnlich, bildet ein amorphes, gelbes Pulver, welches in den organischen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Es löst sich in Säuren und wird durch Alkalien unverändert ausgefällt. (Patentbl. 19. 26. DRP. 95 184. 4/12. 94.)

Karl Hock, Aschaffenburg, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Gerbsäuren und Hexamethylentetramin. Versetzt man eine wss. Lsg. von Hexamethylentetramin mit einer wässrigen Tanninlg., so erhält man eine weiße Fällung, die je nach den angewendeten Mengenverhältnissen auf 1 Mol. Hexamethylentetramin 3 bis 6 Mol. Tannin enthält. An Stelle von reinem Hexamethylentetramin können auch die dasselbe bildenden Komponenten Formaldehyd und Ammoniak und an Stelle des Tannins sämtliche Auszüge aus gerbsäurehaltigen Materialien, wie Ratanhia, Catechu, Eichenrinde, Quebracho etc., verwendet werden. Sämtliche Fällungen sind in viel W. löslich, ebenso in Alkohol, ferner leicht schmelzbar und besitzen einen

adstringierenden Geschmack. Sie verlieren aber diese für eine Anwendung in der Medizin unvorteilhaften Eigenschaften, wenn man sie für sich oder bei Gegenwart indifferenten Lösungsmittel (z. B. Glycerin) höheren Temperaturen (100 bis 110°) aussetzt. Die neuen Verbb. sollen als Darmadstringentia Verwendung finden. (Patentbl. 19. 26. DRP. 95 186. 6/12. 96.)

Franz Cerych, Mitrovitz, Slavonien, *Verfahren zum Anreichern von Gerbstoffbrühen und Extrakten durch Elektrolyse*. Gerbstoffbrühen lassen sich dadurch anreichern, daß man sie in den Anodenraum einer mit Diaphragma versehenen Zersetzungszelle bringt. Im Kathodenraum befindet sich W.; beide Flüssigkeiten durchströmen in langsamem Lauf die betreffenden Zellen. Die Arbeitsbedingungen sind so zu wählen, daß der Gerbstoff keine Zersetzung erfährt. Bei einer Spannung von 8 Volt erhöht z. B. eine Ampèrestunde den Gerbstoffgehalt eines Liters Fl. von 25° B. so, daß er 6% der Trockensubstanz mehr beträgt. (Patentbl. 19. 26. DRP. 95 187. 20/12. 96.)

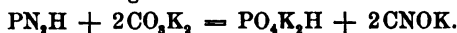
Hofmann Nachf., Meerane i. S., *Verfahren zur Darstellung der wirksamen Substanz der Bronchialdrüsen, des Glandulens, und von Glandulen-Pastillen*. Bronchialdrüsen, vorzugsweise solche von Schafen, werden mit W. oder A. extrahiert. Aus dem Extrakt wird die wirksame Substanz (Glandulen) mit SS. ausgefällt, gewaschen und getrocknet und das erhaltene Prod. gewünschten Falles mit Milchsücker vermischt und zu Tabletten komprimiert. (Patentbl. 19. 30. DRP. 95 193. 19/12. 96.)

Rubin Blank, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von alphylierten Anilidomalonsäuren und deren Estern*. Das Chloratom des Chlormalonsäureesters ist sehr beweglich und wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Anilin substituiert. Diese Substitution geht der Bildung des Säureanilids voran; es bildet sich deshalb auch in der Hitze kein Anilid, wenn kein Überschuß von Anilin zugegen ist. Die Reaktion verläuft glatt unter Abspaltung von Salzsäure, zu deren Neutralisation man ein zweites Molekül Anilin zusetzt. Durch Verseifen erhält man aus dem Ester die freie Anilidomalonsäure. Sie krystallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 115°. Dem Anilin ganz ähnlich verhalten sich die aromatischen Amine allgemein; bei Anwendung eines Diamins können zwei Mol. Malonsäurereste in 1 Mol. eingeführt werden. Aus Benzidin erhält man so den Diphenyldiamidomalonsäureester vom Schmelzp. 137°. Die so erhältlichen Malonsäurederivate sollen zur Darstellung von Indigopräparaten Verwendung finden. (Patentbl. 19. 26. DRP. 95 268. 25/8. 96.)

Majert & Ebers, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Grünau-Berlin, *Verfahren zur Darstellung von o-Toluolsulfochlorid aus einem Gemisch von o- und p-Toluolsulfochlorid*. Aus dem Gemisch von o- u. p-Toluolsulfochlorid, aus welchem sich in der Kältemischung kein festes Parachlorid mehr abscheiden kann, wird zunächst ein Teil der Orthoverbindung im Vakuum abdestilliert, aus dem Rückstände durch Krystallisation in der Kälte wieder Parachlorid entfernt und dann der flüssige Anteil wieder wie vorher destilliert u. s. w. (Patentbl. 19. 26. DRP. 95 338. 14/10. 96.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Guajakol*. Diazoanisol wird durch Kochen mit Schwefelsäure von mindestens 35% bei Temperaturen von 135° in der Weise zersetzt, daß das gebildete Guajakol der weiteren Einwirkung der Diazolösung entzogen wird, indem man es sofort durch einen durch die Diazolösung hindurchgeleiteten Wasserdampfstrom abtreibt. Man erhält in der Vorlage das Guajakol teils abgeschieden, teils in Lösung. Dasselbe geht bei etwa 200° über und erstarrt ohne weiteres zu derben Krystallen, die bei 30° schmelzen. (Patentbl. 19. 27. DRP. 95 339. 16/12. 96.)

Henri Raymond Vidal, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen*. Erhitzt man Phospham mit einem Alkalicarbonat, so erhält man das entsprechende Cyanat nach folgender Gleichung:



Je nachdem man dem Reaktionsgemisch Kohle oder Eisen beimengt, entsteht Cyan- oder Ferrocyanalkali. Cyan oder Cyanwasserstoffsäure erhält man durch Glühen von Phospham mit neutralem, bezw. saurem Alkalioxalat. (Patentbl. 19. 27. DRP. 95 340. 15/4. 97.)

Farbstoffe u. Farben. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe. In dem Verfahren der Patentschrift 92 591 (vgl. 97. II. 688.) kann das daselbst verwendete Chinizarin mit dem gleichen Erfolg durch das 1,4-Amidooxy-anthrachinon ersetzt werden. Letzteres kann auf verschiedene Weise dargestellt werden, z. B. durch Erhitzen von Chinizarin mit Ammoniak oder durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit p-Amidophenol oder dessen Äther oder auch durch Behandeln von α -Nitroanthrachinon mit Schwefelsesquioxyd. (Patentbl. 18. 836. DRP. 94 396. 8/10. 96; III. Zus.-Pat. zu 91 152. 11/3. 96; vergl. II. Zus.-Pat. 93 223; C. 97. II. 966.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Anisolinsulfosäuren. Auch die Ester der Di- und Trialkylrhodamine (Anisoline) lassen sich mittels anhydridhaltiger Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Sulfosäuren überführen, welche ihrer stark sauren Natur gemäß ähnliche Färbeeigenschaften zeigen wie die Rhodaminsulfosäuren, Wolle jedoch in anderen Tönen anfärben, wie die ihnen zu Grunde liegenden Rhodamine. Einen sehr wertvollen Farbstoff stellt die Sulfosäure des Triäthylrhodaminäthylesters dar, mit welcher Wolle fast in derselben Nuance wie mit Rhodamin extra B, jedoch in beliebig tiefen Tönen angefärbt werden kann. (Patentbl. 18. 836. DRP. 94 398. 10/11. 96; Zus.-Pat. zu 87 977. 9/7. 95; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 819; C. 96. II. 1144.)

Jacob Meyer, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs der Triphenylmelthanreihe. Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß durch Kondensation des Tetramethyldiamidobenzophenons mit Phenyl- β -naphtylamin unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure ein Prod. entsteht, das durch Sulfurieren einen wertvollen blauen Farbstoff liefert. (Patentbl. 18. 836. DRP. 94 500. 2/6. 96.)

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Verfahren zur Darstellung von zum Drucken geeigneten Verbindungen aus Schwefelfarbstoffen und Alkalisulfiten. Die in Säuren unlöslichen Farbstoffe, die durch Einwirkung von Schwefel und Schwefelnatrium auf Nitrotoluole u. -xylene, Dinitrotoluole und -xylene, Nitrotolidine und -xyline u. deren Amidoderivate erhalten sind, werden nach dem Verfahren des Hauptpatentes mit Alkali-Sulfiten oder -Bisulfiten in säurelösliche Farbstoffe umgewandelt. (Patentbl. 18. 836. DRP. 94 501. 27/6. 96; Zus.-Pat. zu 91 720. 19/2. 95; vgl. C. 97. II. 159.)

Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Öcrolignon und aromatischen Aminen. Öcrolignon wird mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels mit primären Basen der aromatischen Reihe, deren Halogensubstitutionsprodukten, Methoxyderivaten, Carbonsäuren und Sulfosäuren erhitzt. Die entstandenen Farbstoffe färben Seide blau oder rot. (Patentbl. 18. 836. DRP. 94 503. 5/1. 97.)

Elektrizitäts-Gesellschaft Gelnhausen, m. b. H., Gelnhausen, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung plättchenförmigen Bronzepulvers. Das Metall oder die Metalllegierung wird zunächst in ein feinkörniges, möglichst homogenes Pulver verwandelt, welches die gewöhnliche Struktur des verarbeiteten Metalls zeigt. Darauf werden die staubförmigen Metallteilchen durch hochpolierte Metallwalzen geleitet, um jedes derselben flach zu drücken und metallisch glänzend zu machen. Dabei können sich die Walzen mit verschiedener Geschwindigkeit drehen, um einen hohen Glanz der Metallplättchen hervorzubringen. (Patentbl. 18. 873. DRP. 94 542. 17/5. 96.)

C. C. Schirm und Otto Lessing, Berlin, Verfahren zur Herstellung wetterfester Malfarben. Gefärbte Glasflüsse von hohem Gehalt an Kieselsäure und färbenden Substanzen werden fein gerieben und an Stelle der bisher üblichen Pigmente mit den einzelnen Malarten eigentümlichen Bindemitteln (Leinöl, Casein, Kalk, Gummi etc.) zu Malfarben verarbeitet. (Patentbl. 18. 836. DRP. 94 853. 8/3. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Rhodamindialkylamiden. In derselben Weise, wie man nach dem Verfahren des Hauptpatentes durch Umsetzung der Tetraalkylrhodamine mit Phos-

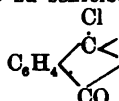
phoroxychlorid und weiter mit Dialkylaminen zu Farbstoffen vom Charakter der Rhodaminester gelangt, lassen sich auch Dialkylrhodamin in die entsprechenden Dialkylamide überführen, in welchen wertvolle Farbstoffe vorliegen, die den Estern des Dialkylrhodamins ähnlich sind. (Patentbl. 18. 865. DRP. 94 854. 16/1. 97; Zus.-Pat. zu 94 237. 14/11. 96; vgl. 98. I. S. 357.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung safraninartiger Farbstoffe. In weiterem Verfolg des durch das Hauptpatent 94 238 geschützten Verfahrens wurde gefunden, daß, falls an Stelle von Paraldehyd Formaldehyd mit *as*-Dimethylsafranin oder *as*-Diäthylsafranin in stark mineral-saurer Lsg. kondensiert und das Kondensationsprodukt nachher oxydiert wird, wertvolle graue Farbstoffe erhalten werden, welche sich durch große Echtheit gegen Seife und Alkali auszeichnen. (Patentbl. 18. 865. DRP. 94 855. 30/3. 97; Zus.-Pat. zu 94 238. 26/2. 97; vgl. 98. I. S. 357.)

Druckfehlerberichtigung.

Zu Band 1897. II.

- S. 262 Z. 3 v. u. statt: Maleinsäure lies: Maleinursäure.
 „ 304 Z. 13 v. o. statt: C_8H_{18} < lies: C_8H_{17} <.
 „ 408 Z. 9 v. u. statt: $C_8H_5 \cdot O \cdot O \cdot C(CH_3)_2$ lies: $C_8H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2$.
 „ 459 Z. 7 v. u. statt: London lies: London 71.
 „ 481 Z. 21 v. o. statt: $C_8H_5(NO_2)_2 \dots$ lies: $C_8H(NO_2)_2 \dots$
 „ 523 Z. 22 v. u. statt: Äthyläthyl lies: Methyltetraäthyl.
 „ 548 Z. 6 v. o. statt: $C_{10}H_{18}O$ lies: $C_{10}H_{16}O$
 „ 549 Z. 2 v. u. statt: δ -Ketopinsäure lies: d-Ketopinsäure.
 „ 566 Z. 7 v. o. statt 27. lies: 27. I.
 „ 566 Z. 7 v. u. statt: 27. lies: 27. I.
 „ 572 Z. 6. v. o. statt: $(CH_3)_2 : CH \dots$ lies: $(CH_3)_2 \cdot CH$.
 „ 591 Formel III ist so zu schreiben:



- „ 664 Z. 4 v. o. statt: Trimethylpropylgallol lies:
 Trimethylpyrogallol.
 „ 741 Z. 13 v. u. statt: Methyläther lies: Äthyläther.
 „ 848 Z. 24 v. u. statt: $SO_2N \cdot (NO_2)C_6H_5$ lies C_4H_9 .
 „ 849 Z. 14 v. o. statt: $C_{10}H_{18}(-)$ lies: $C_9H_{18}(-)$.
 „ 863 Z. 17 v. o. statt: 80. lies 30.
 „ 898 Z. 14 v. u. statt: Dihydro... lies: Dehydro...
 „ 899 Z. 1 v. u. statt: $C_6H_5CN \cdot N \cdot NC_6H_5$ lies: $C_6H_5CH \cdot N \cdot NC_6H_5$.
 „ 1073 Z. 1 v. o. statt: Phenanthren lies: Phenanthron.
 „ 1073 Z. 13 v. u. statt: Diphenylindol lies: Diphenylenindol.
 „ 1101 Z. 7 v. u. statt: $C_{18}H_{14}O_4$ lies: $C_{18}H_{14}O_4$.
 „ 1139 Z. 22 v. u. statt: sehr unbeständige lies:
 sehr reaktionsfähige.

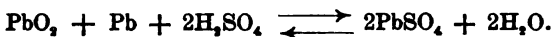
Zu Band 1898. I.

- „ 70 Z. 20 v. u. statt: 30 Einzelfälle lies: 30 Einzelfällen niemals.
 „ 71 Z. 25 v. u. statt: SLAVENHAGEN lies: STAVENHAGEN.
 „ 91 Z. 20 u. 21 v. o. statt: Trimethylcarbinoldimethyläthylcarbinol
 lies: Trimethylcarbinol u. Methyläthylcarbinol.
 „ 105 Z. 15 der Textschrift v. o. statt: Kp_{18} lies: Kp_{19} .

Schluss der Redaktion: den 7. Febr. 1898.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Dolezalek, *Über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und des Nutzeffektes des Bleiakкумуляtors von der Säurekonzentration.* Im ersten Teile seiner Ausführungen geht Vf. von den Unterss. von HEIM und STREINTZ aus, welche dargelegt haben, daß die elektromotorische Kraft eines Akkumulators mit der zunehmenden Konzentration der Schwefels. stark ansteigt. Er prüft, ob dieses Verhalten sich in quantitativer Übereinstimmung befindet mit dem Prozels:



Vf. denkt sich zwei mit verschieden konz. S. gefüllte Akkumulatoren gegeneinander geschaltet. Hierbei wird der eine geladen, der andere mit der gleichen Strommenge entladen. Der Verbrauch der festen Stoffe Pb, PbO_2 und PbSO_4 wird durch B. der gleichen Mengen derselben Stoffe in der anderen Zelle gedeckt, und es bleibt als stromliefernder Prozels die Überführung von $2\text{H}_2\text{SO}_4$ aus der konzentrierteren Lsg. in die verdünntere und der umgekehrt erfolgende Transport von $2\text{H}_2\text{O}$. Der Überführung von 1 Gramm-Molekül H_2SO_4 entsprechen 96500 Coulomb, die geleistete Arbeit A ist daher $\Delta E \cdot 96500$ Coulomb, wenn unter ΔE die Differenz der elektromotorischen Kräfte der beiden Akkumulatoren verstanden wird. Vf. berechnet dann A einmal unter Benutzung der Wärmetönung und der Temperaturkoeffizienten, dann in präziserer Weise aus den Dampfspannungen der Schwefelsäurelsgg. Er findet bei Vers. mit 88. verschiedener Konzentration, daß die gemessene Differenz der elektromotorischen Kräfte in befriedigender Weise mit der berechneten übereinstimmt. Vf. schließt daraus die Richtigkeit der angeführten Gleichung und tritt den Theorien von ELBS und DAREUS entgegen, welche die primäre B. u. den sekundären Zerfall von Bleidisulfat, resp. Überschwefels. annehmen. Zwischenprodd. sind nach Vf.'s Ansicht zwar nicht ausgeschlossen, jedoch nur reversibel entstehend denkbar. Die B., resp. Zers. von PbO_2 , Pb u. PbSO_4 muß ein primärer Vorgang sein.

Im zweiten Teile seiner Ausführungen beschäftigt sich Vf. mit der Abhängigkeit des Nutzeffektes eines Akkumulators von der Konzentration der S. Die Thatsache, daß die elektromotorische Kraft eines Akkumulators bei der Ladung höher ist, als bei der Entladung scheint der Reaktionsgleichung zu widersprechen u. hat zu irriger Auffassung des chemischen Prozesses geführt. Sie wird leicht verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die wirksame Substanz aus einer porösen, schwammigen M. besteht. Die bei der Ladung frei werdende Schwefels. kann daher nur langsam nach außen treten, während umgekehrt bei der Entladung sich der Austritt des gebildeten W.'s verzögert. Der Akkumulator muß sich daher im ersteren Falle so verhalten, als ob er mit S. höherer, im letzteren, als ob er mit S. geringerer Konzentration gefüllt wäre. Der Säuretransport in die Platten und aus denselben wird durch Konzentrationsströme bewerkstelligt, die somit auch den Energieverlust veranlassen, der sich bei der Entladung gegenüber der bei der Ladung aufgewandten Strommenge ergibt. Aus dieser muß sich daher die Rolle quantitativ berechnen lassen, welche Temperatur, S.- und Stromstärke für den Energieverlust spielen. Letzterer entspricht der Arbeit, welche die lokalen Konzentrationsströme leisten, resp. der durch sie er-

zeugten Wärmemenge. Aus der vom Vf. abgeleiteten Formel ergibt sich, daß der Akkumulator die höchste Kapazität besitzen muß, wenn er mit S. größter Leitungsfähigkeit gefüllt ist, ein Ergebnis, welches durch die neuesten von EARLE angestellten Messungen bestätigt wird. Ebenso erklärt die Formel die Abnahme der Leitfähigkeit bei Zusatz schlecht leitender Stoffe zur S. Bestätigen eingehendere Unterss. die Richtigkeit der Formel, so kann sie zur Berechnung des Energieverlustes dienen, wenn man von den geringen durch Selbstentladung und Gasentwicklung herbeigeführten Verlusten absieht. Es wird dann eine einzige Messung des Nutzeffektes bei beliebiger Stromstärke genügen, die Rentabilität eines Akkumulators darzulegen. (Z. f. Elektrochemie 4. 349—55. 5/2. Göttingen. Inst. f. Elektrochemie der Univ.) MEYER.

L. Glaser, Studien über die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen. I. Teil. Die Bildung des Wassers in der Wasserstoff-Sauerstoffkette. Vf. geht aus von den Verss. von SMALE über den Prozeß der Wasserbildung in der Wasserstoff-Sauerstoffkette. Bei Wiederholung derselben wurde die Versuchsanordnung in der Weise abgeändert, daß die Gase die zu einer Batterie verbundenen Elemente (U-Röhren) kontinuierlich durchströmten. Die elektromotorische Kraft der Kette wurde nach der Kompensationsmethode von POGGENDORFF bestimmt, u. eine große Reihe von Messungen ausgeführt, indem als Elektrolyten Säuren, Basen oder Salze verwendet wurden. Im Mittel wurde 1,080 Volt gefunden (SMALE 1,075 Volt.). Hierbei fand Vf., im Gegensatz zu SMALE, daß die Größe der Oberfläche der Elektroden, sofern dieselben gut platinirt sind, keine Rolle spielt. Neutral reagierende Salze müssen schwach angesäuert oder alkalisch gemacht werden. Das Potential des Sauerstoffes stieg bedeutend langsamer zum maximalen Wert an, wie das des Wasserstoffes, was wohl auf die geringe Absorption des Sauerstoffes durch Platinschwarz zurückzuführen ist. Zufügung von etwas H_2O , beschleunigt die Einstellung der Kette. Bei Basen wird der Maximalwert schneller erreicht, als bei SS.

Kapazitätsuntersuchungen. Dieselben wurden mit einem gewöhnlichen mit Normal-NaOH gefüllten Gaselemente ausgeführt. 1. Stromentnahme $1,8 \cdot 10^{-4}$ Amp. Die elektromotorische Kraft fällt innerhalb 300 Minuten von 1,08—0,914 Volt ab. Nach zwei weiteren Stunden ist der Maximalwert wieder erreicht. — 2. Stromentnahme $2,3 \cdot 10^{-4}$ Amp. Abfall in 600 Min. auf 0,76 Volt. — 3. Stromentnahme $4,2 \cdot 10^{-4}$ Amp. Abfall in 80 Minuten auf 0,463 Volt. Der Abfall wird dadurch bedingt, daß die Gase nicht so schnell aus dem Gasraum in die Elektroden eindiffundieren können, wie sie aus denselben durch die Rk. an den Polen entfernt werden. Bei geringer Stromentnahme stellt sich jedoch zwischen beiden Vorgängen ein Gleichgewichtszustand ein.

Der Temperaturkoeffizient der HO-Kette. Als Mittel von sechs mit verschiedenen Legg. bestimmten Werten wurde 0,00143 gefunden. (SMALE 0,001416). (Z. f. Elektrochemie 4. 355—59. 5/2. 1897. Göttingen. Inst. f. Elektrochemie.) MEYER.

James Dewar und J. A. Fleming, Mitteilung über einige weitere Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten von organischen Körpern und Elektrolyten bei sehr niedrigen Temperaturen. Die Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten wurden statt nach der früher beschriebenen Methode mit einer Frequenz von 120 in der Sekunde (Proc. Royal Soc. London 61. 358. 368. 380; C. 97. II. 563. 564. 565) nach der Methode von NERNST mit einer Frequenz von 320 in der Sekunde ausgeführt. Für Äthylalkohol, Amylalkohol und Äther wurden nach beiden Methoden annähernd gleiche Zahlen erhalten. Dagegen wurden für 5%ige Legg. von Kaliumhydroxyd u. von Rubidiumhydroxyd nach der Methode von NERNST viel kleinere Zahlen erhalten. 7,12 u. 3,55) als nach der früheren Methode. Es wurde der Einfluß der Temperatur auf die Dielektrizitätskonstante untersucht an Glycerin, Schwefelsäure, Salpetersäure, 10%iger Fluornatriumlösung, 10%iger Leg. von saurem Fluornatrium, $NaHF_2$,

5%iger Leg. von *Natriumsuperoxyd* und 20%iger Leg. von *Wasserstoffsuperoxyd*. Eine flotte Elektrolyse von 5%iger Kalilauge und von W. vor und während des Erstarrens hat auf die Zahlen der nach der Galvanometermethode bestimmten Dielektrizitätskonstante keinen Einfluss.

ABEGG (WIEDEMANN's Ann. 62. 249; C. 97. II. 1067) hat darauf aufmerksam gemacht, daß die abnorm hohen Werte der Dielektrizitätskonstanten gefrorener Elektrolyte, die die Vff. früher erhalten haben, wahrscheinlich gar keine Dielektrizitätskonstanten, sondern Polarisationskapazitäten seien. Die hohen Werte wurden von den Vff. früher immer erhalten, wenn die angewandte elektromotorische Kraft kleiner war als die Zersetzungsspannung. Diesen Einwand von ABEGG suchen die Vff. durch folgende Gründe und neue Versuche zu entkräften. Es findet keine starke Verminderung der Dielektrizitätskonstante statt, wenn man die ladende elektromotorische Kraft sehr vermehrt. Auch zeigten die Kurven der Änderungen der Dielektrizitätskonstante bei Änderung der elektromotorischen Kraft keine Diskontinuitätsstelle bei einer dem Polarisationsstrom gleichen elektromotorischen Kraft. Unerklärt bliebe durch die Annahme von ABEGG, weshalb z. B. 10%ige Leg. von Kalium- und von Natriumcarbonat bei gleich niedrigen Temperaturen und gleichen ladenden elektromotorischen Kräften so große Unterschiede der Dielektrizitätskonstanten zeigen. Manche Substanzen, wie gefrorenes Ammoniakhydrat, Eis u. Kupferoxyd in Eis haben auch bei Strömen von hoher Frequenz hohe Dielektrizitätskonstanten. Die hohen Dielektrizitätskonstanten von W., A. und anderen Stoffen bei gewöhnlicher Temperatur bleiben erhalten, auch wenn man mit Wechselströmen von äußerst hoher Frequenz u. unter Bedingungen beobachtet, bei denen keine polarisierbaren Elektroden vorhanden sind, z. B. bei der Messung durch die elektromagnetische Strahlung. Die Vff. sehen die Dielektrizitätskonstante als eine Funktion von Frequenz und Temperatur an. Erniedrigung der Temperatur und Erhöhung der Frequenz erhöhen die Dielektrizitätskonstante. Unentschieden bleibt, weshalb gewisse Substanzen in gewissen Grenzen der Frequenz und der Temperatur abnorm hohe Werte der Konstanten zeigen; die Abscheidung von Ionen an den Elektroden kann diese hohen Werte nicht erklären. (Proc. Royal Soc. London 62. 250—66. [9/12.* 1897.])

BODLÄNDER.

J. G. Mac Gregor und E. H. Archibald, *Über die Berechnung der Leitfähigkeit wässriger Lösungen von zwei Elektrolyten ohne gemeinsames Ion*. Es wird versucht, allgemeine Formeln für diese Berechnung auf Grund der Dissociationstheorie aufzustellen und an der Erfahrung zu prüfen. Indessen sind die Funktionen zu komplexe, als daß eine allgemeine Lösung möglich wäre. Für bestimmte Mischungen läßt sich aber die Leitfähigkeit berechnen. Die für Mischungen von Kaliumchlorid und Natriumsulfat berechneten Werte stimmen mit den von den Vff. beobachteten Leitfähigkeiten nahezu überein; die Abweichungen liegen zwischen $-0,69$ u. $+0,42\%$ und sind unregelmäßig verteilt. (Philos. Mag. [5] 45. 151—57. Februar.)

W. Böttger, *Elektrolytische und hydrolytische Dissociation in Lösungen*. Der Vf. giebt eine einwandsfreie, leicht verständliche Darlegung der neueren Ansichten über die Konstitution der Legg. (Pharm. Centr.-H. 39. 19—22. 13/1.)

Isidor Bernfeld, *Studien über Schwefelmetallelektroden*. Es sollte untersucht werden, welche Prodd. auftreten, wenn man natürliche oder künstliche Metallaufkide in verschiedenen Elektrolyten als Anoden oder Kathoden benützt. Qualitativ wurde das Verhalten folgender sulfidischer Erze: Bleiglanz, Magnetkies, Kupferkies, Buntkupfer, Schwefelkies, Schwefelantimon und Molybdänglanz, sowie von künstlichem Schwefeleisen untersucht. Als Elektrolyte dienten Salzs., Salpeters., Schwefels., Natronlauge und Natriumsulfat. Bei Anwendung von Schwefelmetall als Anode ging in saurer Leg. das Metall in Leg., während der Schwefel bei kleinen Stromdichten ungelöst zurückbleibt, bei großen Stromdichten zu Schwefels. oxydiert wird. In alk.

Lsg. wird das Metall in Hydroxyd verwandelt und der Schwefel bis zu Schwefels. oxydiert. Dient das Sulfid als Kathode, so entsteht in saurer Lsg. Schwefelwasserstoff, während das Metall zurückbleibt, u. das Erz schnell zerbröckelt. In alkal. Lsg. entsteht Schwefelalkali, u. der metallische Bestandteil bleibt als Schlamm zurück.

Für *Bleiglanz* wurde die Leitfähigkeit durch die WHEATSTONE'sche Brückenver-zweigung zu bestimmen versucht. Indessen zeigte sich, daß der Widerstand sich mit der Richtung, Dauer und Stärke des Stromes in unregelmäßiger Weise ändert. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu; daß daraus aber nicht auf elektrolytische Leitung geschlossen werden darf, ging aus einem Versuch hervor, in welchem Silberelektroden, zwischen welche die untersuchte Bleiglanzplatte gepreßt war, sich nicht schwärzten. Wurde Bleiglanz als Kathode in Natronlauge gegen Platin als Anode angewandt, so ging die dem FARADAY'schen Gesetz ziemlich genau entsprechende M. Schwefel in Lsg., während die äquivalente M. metallischen Bleies unlöslich zurückblieb.

Es wurde die Messung der elektromotorischen Kraft von Ketten der Form Bleiglanz- Na_2S -Lsg.-Kalomelektrode gemessen. Es ergab sich, daß die elektromotorische Kraft beständig sinkt. Konstante Werte wurden erhalten, als *künstliches Bleisulfid* dadurch hergestellt wurde, daß gut gereinigte Bleistäbchen in einer normalen Na_2S -Lsg. als Anode einem Platinblech gegenüber der Wirk. eines Stroms von 0,15 Amp. 2 Minuten ausgesetzt wurden. Der Elektrolyt mußte, um konstante Werte zu erhalten, durch Einleiten von H_2S auf konstanter Konzentration erhalten werden. Auffälliger Weise zeigte sich, daß dieses künstliche Bleisulfid gegen den natürlichen Bleiglanz in Schwefelnatriumlsg. einen Strom von 0,02 Volt in der Richtung giebt, daß sich künstliches Schwefelblei auf Kosten des natürlichen bildet. Eine Erklärung dieses Verhaltens vermag der Vf. nicht zu geben.

Es wurde die elektromotorische Kraft von künstlichem Schwefelblei in Schwefelnatrium verschiedener Konzentration gegen Normalkalomelektroden gemessen. Wurden die Konzentrationen nach Potenzen von 2 variiert, so ergaben sich bei Abnahme der Konzentrationen um die Hälfte Abnahmen der Spannungen, die unregelmäßig, aber ziemlich stark um einen Mittelwert von 0,02 Volt schwankten. Theoretisch ergibt sich der Wert 0,017 aus der NERNST'schen Formel, wenn die Anionen einwertig sind. Als solche können nur SH-Anionen in Betracht kommen. In der konz. Lsg. entsteht Schwefelblei, in der verdünnten löst es sich; in jener tritt der aus einem SH-Anion abgespaltene Wasserstoff mit einem zweiten SH-Anion zu Schwefelwasserstoff zusammen, in dieser liefert der durch Hydrolyse des Na_2S stets vorhandene Schwefelwasserstoff mit dem S des PbS neue SH-Ionen.

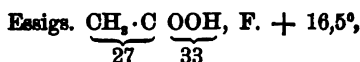
Eine genaue Berechnung der elektromotorischen Kraft der Konzentrationsketten ist demnach nur möglich, wenn entweder die Konzentration der SH-Ionen und die des freien Schwefelwasserstoffs in Betracht gezogen wird, oder wenn die eine oder die andere Konzentration konstant erhalten wird. Wählt man als Elektrolyt Lsgg. von NaHS wechselnder Konzentration, die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff für dieses Gas gesättigt erhalten werden, so kommt für die elektromot. Kraft nur die Konzentration der SH-Ionen in Betracht. Variiert diese um eine Zehnerpotenz, so ist nach der NERNST'schen Formel die elektromotorische Kraft 0,057 Volt. — In der That wurden zwischen $\frac{1}{1}$ und $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{1000}$ nahezu die theoretischen Werte erhalten. Wurde aber die Konzentration der SH-Ionen konstant erhalten und die des Schwefelwasserstoffes variiert, so geht der Strom von der verd. zur konz. Lsg., so daß sich in dieser Schwefelblei zersetzt, in jener bildet, u. hat bei einem Konzentrationsunterschied des H_2S um das Zehnfache nach Theorie u. Beobachtung nur die halbe elektromotorische Kraft, also nur 0,0287 Volt. Analoge Verss. wurden mit künstlichem *Schwefelsilber* und mit künstlichem *Schwefelwismut* ausgeführt. Auch hier zeigte sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung. Aus den

elektromotorischen Kräften der Ketten läßt sich die Löslichkeit der drei Metallsulfide bestimmen. Die Kationenkonzentration von Silber, Blei u. Wismut in einer *Lsg.* ihrer Sulfide in normaler NaHS-*Lsg.*, die mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck gesättigt ist, beträgt $3,4 \times 10^{-22}$, $2,9 \times 10^{-8}$ und $2,1 \times 10^{-28}$. (Z. physik. Ch. 25. 46—73. 4/2. Leipzig. Physik.-chem. Lab.)
BODLÄNDER.

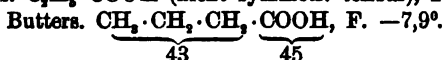
Julius B. Cohen u. Harry T. Calvert, *Notiz über das Aluminiumquecksilberpaar*. Amalgamiert man Aluminium mit Mercurichlorid, so wird etwas Chlor zurückgehalten. Dies zeigte sich bei der Reduktion einer Nitroverb. in neutraler *Lsg.*, wobei anstatt der freien Base das salzsaure Salz entstand. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. No. 187. 10. [20/1.*])
BODLÄNDER.

Alex. Naumann, *Über die Regelmäßigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen*. Zu der Abhandlung von MENSCHUTKIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2784; Journ. russ.-phys.-chem. Ges. 29; C. 97. II. 1067) bemerkt der Vf., daß er diese Beziehungen schon 1874 erkannt habe. Zum Beweise werden namentlich die beiden Sätze einer früheren Arbeit angeführt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 173. 206.) „Die einfache Kette bedingt den höchsten Siedepunkt und je mehr sich die gegebenen nämlich Atome in Seitenketten verzweigen, um so niedriger liegt der Siedepunkt.“ „Je mehr bei metameren Körpern von gleichem chemischen Charakter u. sonst übereinstimmender Struktur der in entsprechender Weise gebundene Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette reicht, um so niedriger liegt der Siedepunkt.“ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 30. 24/1.)
BODLÄNDER.

B. v. Schneider, *Das mechanische Gleichgewicht der Atome organischer Verbindungen als Funktion ihrer Schmelzpunkte betrachtet*. Zwischen den Schmelzpunkten organischer, und zwar vornehmlich homologer oder ähnlicher Körper soll nach Ansicht des Vf.'s eine Gesetzmäßigkeit stattfinden, je nachdem deren Atome sich nach der Summe der Atomgewichte in zwei oder mehr symmetrische Teile zerlegen lassen. Diejenigen Substanzen, welche in dieser Weise teilbar sind, sollen ausnahmslos höhere FF. aufweisen, gleichgültig, ob sie eine gerade oder ungerade Zahl von Kohlenstoffatomen besitzen, z. B.:



Propions. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ (nicht symmetr. teilbar), F. -22° ,



Vf. zeigt diese angebliche Gesetzmäßigkeit an zahlreichen Beispielen aus der aliphatischen und aromatischen Reihe, doch ist nicht recht ersichtlich, von welchem Gesichtspunkte aus er die Vergleichssubstanzen ausgewählt hat. (Chem.-Ztg. 22. 69—70. 29/1. München. Physikal. Univ. Inst.)
POSNER.

A. de Gramont, *Dissociationsspektren geschmolzener Salze: Schwefel*. (Forts. v. S. 4). Es wird ein Verzeichnis und eine Charakteristik der Linien des Schwefels gegeben, die bei der vom Vf. früher beschriebenen Anordnung im Dissociationsspektrum von Schwefelverb. auftreten. Besonders charakteristisch sind die Gruppen S β (547,35—543) S γ (534,35 und 532,1) und S δ (521,95—520,2) im Grün. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 54—57. 20/1.)
BODLÄNDER.

A. de Gramont, *Dissociationsspektren geschmolzener Salze: Phosphor*. Das Dissociationsspektrum des Phosphors läßt sich sehr leicht durch Anwendung geschmolzener Salze erhalten. Es wird ein Verzeichnis und eine Charakteristik der bei der Dissociation der geschmolzenen Alkaliphosphate auftretenden Phosphorlinien

gegeben. Sehr charakteristisch sind das rote Triplet $P\alpha$ (604,3, 603,55 und 602,6) und das blaue Dublet $P\beta$ (460,4 und 458,95). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 57—58. 20/1.)

BODLÄNDER.

A. de Gramont, *Dissociationsspektren von festen Phosphorverbindungen*. Die festen Phosphorverb. geben in der Kälte im kondensierten Funken ein ebenso schönes Dissociationsspektrum, wie die geschmolzenen Phosphate, auch wenn sie nicht leiten, aber flüchtig sind. Die relativen Stärken der einzelnen Linien sind dieselben wie im Spektrum der geschmolzenen Phosphate. In Kupferverb. ist das Spektrum des Phosphors leicht zu entdecken. In Eisenverb. ist das Triplet $P\alpha$ (604,3, 603,5 und 602,6) leicht zu erkennen, da das Eisen gerade in diesem Teil des Spektrums wenig lebhaft Linien giebt. Bei Gehalten unter 2% ist im Gußeisen der Phosphor nur schwierig nachzuweisen. In den Sulfophosphiden und Thiohypophosphaten von FRIEDEL läßt sich der Phosphor bequem nach der Methode des Vf. nachweisen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 58—59. 20/1.)

BODLÄNDER.

Ernst Cohen, *Experimentaluntersuchung über die Dissociation gelöster Salze in Alkohol-Wassergemischen*. Die Unters. erstreckte sich hauptsächlich auf Legg. von Jodkalium u. außerdem auf solche von Chlorkalium u. Natriumacetat in Gemischen von A. u. W. Es wird die sehr sorgfältige Reinigung des A., des W. u. die Darst. der Legg. beschrieben. Die Bestimmung erfolgte nach KOHLRAUSCH, wobei die Messung der sehr großen Widerstände durch Benutzung eines Präzisionsrheostaten mit Wickelung nach CHAPERON und eines Kondensators nach KOHLRAUSCH ermöglicht wurde. Von großer Wichtigkeit war es, daß die Fl. im Widerstandgefäß häufig erneuert wurde, da die alkoh. Legg. in Berührung mit dem Platinschwarz, wahrscheinlich unter Einw. des Luftsauerstoffes allmählich steigende Leitfähigkeiten zeigten. Aus diesem Grunde und wegen der starken Wärmeausdehnungen alkoh. Legg. wurde das OSTWALD'sche Verdünnungsverfahren durch ein genaueres ersetzt. Die Abweichungen zwischen den Unters. von CARRARA und ZELINSKY und KRAPIWIN finden darin ihre Erklärung, daß diese Vorsichtsmaßregeln außer Acht gelassen wurden.

Wird in einer äthylalkoh. Leg. von Jodkalium, die mehr als 80% A. enthält, ein Teil des A. durch W. ersetzt, so findet für konzentrierte Salzlegg. eine Zunahme der Leitfähigkeit statt, während verdünntere weniger leiten als Legg. mit größerem Alkoholgehalt. Bei Legg. unter 80% A. steigert ein Zusatz von W. die Leitfähigkeit immer. Die molekulare Leitfähigkeit alkoh. wss. Legg. mit weniger als 80% A. ist proportional der Leitfähigkeit äquivalenter wss. Legg. Der Proportionalitätsfaktor sinkt, wenn der Alkoholgehalt steigt. Er ist für gleichen Alkoholgehalt bei verschiedenen Elektrolyten, KJ, KCl, NaCl, HCl und Natriumacetat und verschiedenen Temperaturen nahezu gleich groß. Hieraus folgt, daß auch die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeiten in alkoh. wss. Legg. sich durch einen Proportionalitätsfaktor aus den Grenzwerten in wss. Leg. berechnen lassen. Mithin ist der Dissociationsgrad vieler Salze in wss. Legg. und in Alkoholwassergemischen der gleiche, und es gilt hier wie dort für stark dissociierte Substanzen nicht die theoretische Verdünnungsformel von OSTWALD. (Z. physik. Chem. 25. 1—45. 4/2. Amsterdam.) BODL.

A. Leduc, *Über die Mischung der Gase*. Das von dem Vf. auf BERTHOLLET zurückgeführte klassische Gesetz lautet: Der Druck eines Gemisches von Gasen ist gleich der Summe der Drucke, welche jedes von ihnen ausüben würde, wenn es allein bei der nämlichen Temperatur das Gefäß erfüllen würde. Dies Gesetz entspricht nicht streng den Thatsachen. Es muß an seine Stelle der Satz treten: Das durch ein Gemisch von Gasen eingenommene Volum ist gleich der Summe der Volume, welche die Einzelgase einnehmen würden, wenn sie dem Druck und der Temperatur des Gemenges ausgesetzt werden. Gleichbedeutend ist der Satz, daß

man in einem Gemisch jedes Gas so auffassen muß, als wenn es unter dem Gesamtdruck stände. Nach dem klassischen Gesetz ergibt sich aus dem D. von Sauerstoff und atmosphärischem Stickstoff der Sauerstoffgehalt der Luft zu 23,33 Gewichtsprozent, während das Gesetz des Vf.'s in Übereinstimmung mit der Erfahrung die Zahl 23,21 ergibt. Auch für Gemische aus Stickoxyd u. Kohlendioxyd ergeben die Verss. des Vf.'s eine Druckverminderung um 0,2 mm, während das klassische Gesetz eine Vermehrung um 2,3 mm ergeben würde. Eine Mischung von Kohlendioxyd u. Schwefeldioxyd erfolgt unter einer Druckvermehrung von 1,25 mm, während nach dem klassischen Gesetz eine viermal so starke Druckvermehrung eintreten müßte. Es ergibt sich aus früheren Bestimmungen des Vf.'s für D. des Argons die Zahl 19,80, während RAYLEIGH und RAMSAY 19,94 gefunden haben. Die Abweichung erklärt sich daraus, daß sich Stickstoff und Argon ebenso wie Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd unter Druckvermehrung mischen. 10000 Volume atmosphärischer Stickstoff sind entstanden durch Mischung von 9880 Volumen Stickstoff u. 119 Volumen Argon. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 218—20. [17/1.]) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

F. Winteler, *Über die Bildung von Perchloraten der Alkalien und alkalischen Erden durch Elektrolyse*. Bei der Elektrolyse wss. Chloridlsgg. der Alkalien und alkalischen Erden bilden sich zunächst Hypochlorite, dann Chlorate. Diese werden zwischen Platin- oder Superoxydelektroden unter folgenden Bedingungen am vorteilhaftesten zu Perchloraten weiter oxydiert: 1. Bei saurer Lsg. an der Anode. — 2. Bei tiefer Temperatur an der Anode. — 3. Bei Stromdichten von 4—12 Amp. pro qdm. — 4. Bei möglichst großer Konzentration des Elektrolyten. Wird z. B. neutrale, bei Zimmertemperatur gesättigte Kaliumchloratlösung ohne Anwendung von Diaphragmen elektrolysiert ($da = 8$) und die Elektroden auf $+10^\circ$ gehalten, so werden anfangs 73 % des Sauerstoffes, der zur Abscheidung kommen sollte, zur Oxydation in Perchlorat verwendet. Eine gesättigte NaClO_3 -Lsg. ergibt unter diesen Bedingungen 95 % Perchlorat. In allen Fällen wird eine ausgiebige Ozonbildung beobachtet. Bei Anwendung von Kohleelektroden findet Perchloratbildung nicht statt. — Verd. HCl wird unter den angegebenen Bedingungen in *Überchlorsäure* verwandelt (RICHE). (Chem.-Ztg. 22. 89—90. 5/2. Darmstadt. Lab. von Professor DIEFFENBACH.) MEYER.

Bevan Lean und W. H. Whatmough, *Die Darstellung von reinem Jod*. Zur Reinigung von Jod hat STAS die Fällung einer Lsg. von Jod in Jodkalium durch W. oder die Zers. von Jodstickstoff durch Erwärmung benutzt. Hierbei ist die Hauptschwierigkeit in der Trocknung des Jods zu suchen. Die Vff. fanden, daß zur Darst. von reinem Jod sich *Kupferjodür*, Cu_2J_2 , besonders gut eignet. Dieses verliert auch beim F. im Vakuum oder in einer Atmosphäre von CO_2 kein Jod, wohl aber bei der Erhitzung in einem Strome von Luft, Sauerstoff, Stickoxyd oder Stickstoffdioxyd. Wenn man eine Lsg. von Kupfersulfat, die ein Chlorid, Bromid oder Jodid enthält, mit schwefliger S. behandelt, fallen die Cuproverbb. von Chlor, Brom oder Jod aus. Von ihnen ist aber das Kupferjodür am wenigsten l. u. deshalb leicht von etwa beigemengtem Chlorür und Bromür zu trennen. Noch besser als schweflige S. eignet sich zur Fällung eines von Brom und Chlor freien Kupferjodürs ein Gemisch von Cuprisulfat und Ferrosulfat. Kupferjodür kann man auch dadurch herstellen, daß man Jodoform auf h. Kupfer streut. Wegen der Verschiedenheiten in den Eigenschaften von Jodoform, Bromoform und Chloroform erscheint es möglich, auch auf diesem Wege ein reines Kupferjodür zu erhalten. Das durch Erhitzung im Vakuum getrocknete Kupferjodür verliert im trockenen Luftstrom bei $220\text{--}240^\circ$ die

Hauptmenge des Jods, den Rest erst bei höherer Temperatur. Das auf diesem Wege dargestellte Jod hinterläßt keinen Rückstand, wenn man es bei 75° verflüchtigt, zeigt spektroskopisch keine Spur von Kupfer u. hat F. 112,5—114°. Die Vff. beabsichtigen, mit diesem Jod eine Revision des Atomgewichtes von Jod vorzunehmen. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. No. 187. 5—7. [20/1.*].) **BODLÄNDER.**

J. F. X. Harold, *Derivate des Siliciumtetrachlorids*. Nach einer Zusammenstellung der bisher gemachten Unterss. über Derivate der Tetrahaloide der vierwertigen Elemente teilt Vf. eigene Verss. über die Einw. verschiedener, meist organischer Substanzen auf Siliciumtetrachlorid mit. Mit Cyanwasserstoff findet keine Rk. statt. Auch Aceto-, Propio-, Succino-, Benzo-, Tolu-, Mandels- und Milchs.-Nitril wirken unter keiner Bedingung auf das Chlorid ein. Ebenso bleiben Stickstoffdioxyd, die Phosphorchloride, Schwefelmonochlorid und Chloreycan ohne Einw. Bezüglich der Einw. aromatischer Amide auf Siliciumtetrachlorid gelangt Vf. zu genau denselben Resultaten, wie **HARDEN** (J. Chem. Soc. London 51. 40; C. 87. 113). Mit Benzamid und Acetamid entstehen keine Verbh. (Journ. Americ. chem. Soc. 20. 13—29. Januar. [1/12. 1897.] **JOHN HARRISON** Lab. of Chem.) **POSNER.**

E. D. Campbell, *Berichtigung*. In der früher (C. 97. II. 888) in Gemeinschaft mit **THOMPSON** veröffentlichten Arbeit: *Thermochemie des Eisens u. Stahles*, befinden sich zwei irrtümliche Angaben. Der Verlust durch Strahlung in einer Stunde beträgt nicht 0,24°, sondern 1,24°. Die zweite Unrichtigkeit ist, daß die zur Leg. der Eisenproben verwandte Fl. ca. 4—5% freier Salzs. enthielt, so daß die Auflösung wohl nicht nur nach der Gleichung:



sondern auch unter Mitwirkung der freien S. stattgefunden hat. (Journ. Americ. chem. Soc. 20. 78—79. Januar. [14/12. 97.] Ann. Arbor. Michigan.) **POSNER.**

Theodore William Richards und **Gregory Paul Baxter**, *Eine Revision des Atomgewichtes von Kobalt. Erste Mitteilung. Die Analyse von Kobaltobromid*. Die Verss. wurden im Anschluß an die Atomgewichtsbestimmung des Nickels ausgeführt (vergl. **RICHARD'S** und **CUSHMAN**, Chem. News 76. 284. 293—307; C. 98. I. 311). Reines Kobalt wurde in einem Gemisch von Bromdampf, Bromwasserstoff und Stickstoff sublimiert. Das so erhaltene wasserfreie *Kobaltobromid* bildet glänzend grüne, sehr hygroskopische, tafelförmige Krystalle, die sich leicht ohne Rückstand in W. lösen. D²⁵. 4,909. Das Kobalt wurde für einige Bestimmungen durch Kaliumnitrit vom Nickel getrennt und dann aus einer ammoniakalischen Leg. des Sulfats durch Elektrolyse abgeschieden. Dann wurde es mit Salpeters. gel., durch Ammoniak in geringem Überschuß gefällt, ausgewaschen, getrocknet und im Ammoniakstrome zu schwammigem Metall reduziert. Für eine zweite Reihe von Analysen wurde aus einer Leg. des Purpureochlorids das Kobalt durch Brom als Amin gefällt. Der Nd. wurde in Salzs. gel. und aus dieser Leg. umkrystallisiert, darauf in das Sulfat verwandelt u. aus dessen ammoniakalischer Leg. elektrolytisch abgeschieden. Das Metall wurde wie oben in Salpeters. gel., durch Ammoniak gefällt u. im Ammoniakstrome reduziert. Für eine dritte Reihe von Analysen erfolgte die Reinigung durch eine Kombination beider Methoden. Bei den Wägungen des wasserfreien Bromids konnte jede Spur von Feuchtigkeit durch einen zweckmäßigen App. ausgeschlossen werden. Die Atomgewichtsbestimmung erfolgte durch Wägung des durch Silbernitrat gefällten Bromsilbers u. des aus diesem abgeschiedenen Silbers. Die nach den drei Methoden gereinigten Präparate ergaben nahezu die gleichen Zahlen. Der wahrscheinlichste Wert des Atomgewichtes ist, bezogen auf O = 16, Co = 58,99, bezogen auf O = 15,88, Co = 58,55. (Proc. of the Am. Acad. of Arts and Sciences 33. 7; Chem. News 77. 20—23. 30—32. 14/1. 21/1.) **BODLÄNDER.**

O. Olshausen, Herrn Kröhnke's chemische Untersuchungen an vorgeschichtlichen Bronzen Schleswig-Holsteins. Vf. bespricht im besonderen die Analyse eines Bronzeschwertes aus dem Gräberfund von Norby. Dieselbe hat nach KRÖHNKE ein starkes Abnehmen des Kupfergehaltes vom Griff nach der Spitze hin ergeben, nämlich von 63,8% bis zu 4,56%. Die Bronze hatte also bei der Verwitterung um so mehr Kupfer verloren, je dünner sie war. Hiermit geht Hand in Hand, daß die Oxydation des Zinns zu Zinns. im dickeren Klingenteil nur eine teilweise, im dünneren aber eine vollständige war. Analoge Beobachtungen sind schon früher, z. B. von SCHULER, gemacht worden. Was die Fortführung des Kupfers betrifft, so schreibt KRÖHNKE der Einw. des bei der Verwesung entstehenden Ammoniaks die Hauptrolle zu, während Vf. und SCHULER in erster Linie den lange fortgesetzten Einfluß der kohlensäurehaltigen Tagewässer hervorheben. — Die Frage, welche Modifikation der Zinns. in dem Oxydationsprod. von solchen Gräberbronzen vorliegt, und wie es mit dem Wassergehalt derselben steht, läßt sich auf Grund der vorliegenden Unters. nicht entscheiden. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Arbeit von KRÖHNKE zahlreiche Irrtümer in der Berechnung der analytischen Resultate enthält, u. erachtet eine vollständige Neuredigierung derselben für erforderlich.

In dem Norbyer Grabe befanden sich neben dem untersuchten Schwert und bronzenem Kleingerät noch ein grobkörniges, bräunliches Pulver, welches Vf. früher für ein Umwandlungsprodukt von Zinn, nicht von Bronze, erklärt hatte, während KRÖHNKE, hauptsächlich wohl auf einem geringen Cu-Gehalt dieser Massen fußend, zu der entgegengesetzten Anschauung kommt. Dem gegenüber beharrt Vf. auf seiner Ansicht auf Grund der physikalischen Beschaffenheit des fraglichen Objekts und der Tatsache, daß dasselbe Zinn zum Teil noch in metallischem Zustande enthält.

Vf. erwähnt schließlic eine von ihm gemachte eigentümliche Beobachtung, daß tierische Haut, Leder, Fell, Geflecht etc. in den Gräbern durch phosphorsäurehaltige Thonerde ersetzt gefunden wird, ähnlich wie Vf. an Knochen aus Amrum einen vollständigen Ersatz von Kalk durch Thonerde konstatieren konnte. Es sind dies wahre „Pseudomorphosen“, d. h. die ursprüngliche Struktur der Substanz ist vollkommen erhalten geblieben. Vf. meint, daß die Thonerde gel. Aluminiumsalz entstammt, aus welchem sich durch Umsetzung mit dem Calciumphosphat der Knochen l. Gips u. unl. Aluminiumphosphat gebildet habe. Bei den „Hauptpseudomorphosen“ spielt jedenfalls das bei der Verwesung sich entwickelnde Ammoniak als Fällungsmittel für die Thonerde die Hauptrolle. Die Phosphors. dürfte in diesem Falle den Gebeinen der Leiche entstammen. Diese Auffassung steht im Gegensatz zu der von WIBEL geäußerten, welcher annimmt, daß ein von ihm untersuchtes, in derselben Weise pseudomorphosiertes Gewebe oder Geflecht seine Umwandlung dem Umstande verdanke, daß es mit Thon imprägniert gewesen sei, um es dicht zu machen. (Verhandl. d. Berl. anthropolog. Ges. 1897. 344—55. [17/7.*] Sep. v. Vf.) MEYER.

Ludwig Mond, William Ramsay u. John Shields, Über die Okklusion von Wasserstoff u. Sauerstoff durch Palladium. Das ebenso wie Platinmohr dargestellte Palladiummohr enthält 1,65% Sauerstoff, d. h. 130 Volume. Der Sauerstoff kann aber nicht durch Erhitzung im Vakuum entfernt werden. Vielmehr ist die Erhitzung im Wasserstoffstrom nötig. Erhitzt man Palladiummohr in einer Sauerstoffatmosphäre, so nimmt er 1000 Volume Sauerstoff auf und geht in eine braunschwarze Substanz über. Der Sauerstoffgehalt ist $1\frac{1}{4}$ -mal so groß, als der Formel Pd_2O entspricht; er ist wahrscheinlich nicht einfach okkludiert, sondern chemisch in Form der Verb. PdO gebunden. Nach Abzug des zur Reduktion der Sauerstoffverb. verwendeten Wasserstoffs absorbiert 1 Volum Palladiummohr 873 Volume Wasserstoff. Eine Druckvermehrung von 1—4,6 Atmosphären übt keinen Einfluß auf die Menge des okkludierten Gases aus. Im Vakuum giebt Palladiummohr 92% des Wasserstoffs bei ge-

wöhnlicher Temperatur ab, u. den Rest bei 444°. Der hierbei entstandene Palladiumschwamm nimmt 852 Volume Wasserstoff auf, wovon 98% bei gewöhnl. Temperatur im Vakuum entfernt werden.

Neues Palladiumblech nimmt weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur gasförmigen Wasserstoff auf. Auch nachdem man es mehrmals elektrolytisch mit Wasserstoff beladen und entladen hat, nimmt es aus Wasserstoffgas keine beträchtlichen Mengen auf. Erhitzt man es aber stark in der Gebläseflamme, wobei es wahrscheinlich zuerst oxydiert und dann bei höherer Temperatur reduziert wird, so nimmt es bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Mengen auf, etwas mehr, wenn man es auf 100—130° erwärmt hat, und noch mehr, wenn es wieder sich abkühlt. Im ganzen werden vom Blech, ähnlich wie vom Mohr u. Schwamm, 846 Vol. aufgenommen. Das Blech giebt bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum das Gas langsam ab, schneller bei 100°. Für jedes Gramm okkludierten Wasserstoffs werden 4640 cal. entwickelt. Diese Wärmemenge bleibt konstant für verschiedene Fraktionen aufgenommenen Gases. Nach Reduktion für die von der Atmosphäre geleistete Arbeit ergibt sich 4370 cal. als Okklusionswärme. Für 1 g Sauerstoff ist die Absorptionswärme 1120 cal.; sie liegt zwischen den von THOMSEN bestimmten Bildungswärmen von Pallado- und Palladihydroxyd. Es wird auch hierdurch wahrscheinlich gemacht, daß der Sauerstoff unter B. einer Verb. vom Palladium aufgenommen wird. Das Atomverhältnis Pd zu H liegt zwischen 1,37 u. 1,47; vielleicht hat Palladiumwasserstoff die Formel Pd_2H_3 . Jedenfalls existiert die Verb. Pd_2H nicht. Die Okklusionswärmen des Wasserstoffs in Platin u. Palladium sprechen nicht für die Ansicht, daß dies Verflüssigungs- oder Schmelzwärmen der Gase in den kapillaren Poren seien. (Proc. Royal Soc. London 62. 290—93. [16/12.* 1897.])

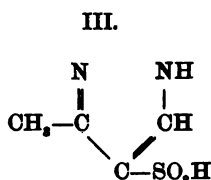
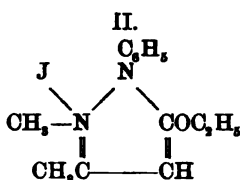
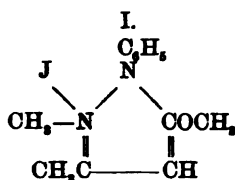
BODLÄNDER.

Jas. Lewis Howe u. E. D. Campbell, *Einige neue Ruthencyanide und das Doppel-Ferrocyanid des Bariums und Kaliums*. Vff. erhielten folgende Ruthencyanide, welche ebenso wie die früheren vollkommene Analogie mit den Ferrocyaniden zeigen, doch sind erstere leichter l. und daher schwieriger krystallisiert zu erhalten. *Strontiumruthenocyanid*, $\text{Sr}_2\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Durch das Behandeln von geschmolzenem Ruthenocyanür mit verd. Schwefels. und Sättigen der gebildeten Ruthenocyanwasserstoffs. mit Strontiumhydroxyd. Blafs strohgelbe längliche Platten. Wahrscheinlich monoklin. sl. in W. Aus h. wss. Lsg. durch Zusatz von A. in langen, schönen Nadeln. *Bariumkaliumruthenocyanid*, $\text{K}_2\text{BaRu}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Durch Mischen äquivalenter Lsgg. des Kalium- und Bariumsazes. Bernsteinfarbene bis farblose Rhomboeder, ll. in W. In krystallographischer Hinsicht dem entsprechenden Ferrocyanid sehr ähnlich. (Siehe das Original.) *Bariumcäsiumruthenocyanid*, $\text{Ca}_2\text{BaRu}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Durch Mischen von Ruthenocyanid mit dem halben Äquivalent Cäsiumsulfat. Glänzende, gelblich-weiße bis farblose Krystalle, welche unter dem Mikroskop als Rhomboeder erscheinen, swl. in h. W. Die entsprechenden Natrium-, Magnesium- und Calciumsalze sind schwierig krystallisiert zu erhalten. Das Magnesiumsalz bildet schwach grünliche Krystalle. Das Strontiumkalium- und Strontiumcäsiumsalz konnten nicht rein erhalten werden. Sie scheinen den Bariumdoppelsalzen, aber nicht den analogen Ferrocyaniden ähnlich zu sein. *Bariumkaliumferrocyanid*, $\text{K}_2\text{BaFe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Durch Mischen des Barium- und Kaliumferrocyanids. Schwach strohgelbe Rhomboeder. Das Salz ist, entgegen den Angaben WYROUBOFF's vollkommen beständig. Die Identität mit WYROUBOFF's Salz wurde durch Krystallmessung bewiesen. *Bariumcäsiumferrocyanid*, $\text{Ca}_2\text{BaFe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Durch Mischen von Bariumferrocyanid mit dem halben Äquivalent Cäsiumsulfat in sehr verd. Lsg. Sehr kleine, leicht gelblich gefärbte Rhomboeder. (Krystallmessung siehe Original.) (Journ. Americ. chem. Soc. 20. 29—33. Januar. [13/11. 1897.] Washington and Lee Univers., Lexington.)

POSNER.

Organische Chemie.

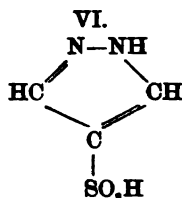
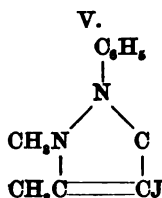
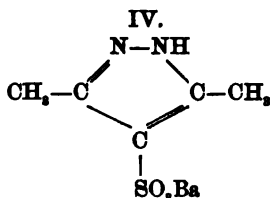
E. Zschimmer, A. Eppler u. W. Schimpff, Krystallographische Untersuchung einiger Abkömmlinge des Pyrazols. (Mit 11 Figuren.) KNOER stellte (LIEBIG's Ann. 293. 1; C. 96. II. 1026) das 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazoljodmethylat oder Antipyrinpseudojodmethylat (Formel I.) dar und erhielt es erstens aus Antipyrin, sowohl direkt bei der Darst. aus Jodmethyl (1a.), als auch umkrystallisiert aus A.-Ä. (1b.); zweitens aus 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol auf den nämlichen Wegen (1c., bzw. 1d.). Ferner erhielt KNOER das 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazoljod-äthylat oder Antipyrinpseudojodäthylat (Formel II.), erstens aus Antipyrin, sowohl direkt bei der Darst. aus Jodäthyl (2a.), als umkrystallisiert aus A.-Ä. (2b.), zweitens aus 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol bei der Darst. aus Jodmethyl (2c.) und auch umkrystallisiert aus A.-Ä. (2d.).



ZSCHIMMER untersuchte die gewonnenen Prodd. krystallographisch. Das Antipyrinpseudojodmethylat, aus Antipyrin dargestellt, erwies sich als 1a. u. als 1b. monoklin, und zwar hatte 1a. 0,89045 : 1 : 0,61560, $\alpha c = 93^\circ 24'$, 1b. 0,88882 : 1 : 0,61680, $\alpha c = 92^\circ 45'$. Beobachtet wurden {110}, {010}, {100}, {011}, {001}. Die farblosen, durchsichtigen Krystalle geben gute Reflexe und treten einmal als scheinbar tetragonale Pyramiden, dann aber auch nach der Vertikalaxe prismatisch auf. Aus A.-Ä. erhält man fast nur prismatische Formen. D²⁰. für 1a. 1,578, für 1b. 1,580. Nach {110} ausgezeichnete Spaltbarkeit. — Für das aus 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol dargestellte Antipyrinpseudojodmethylat wurde ebenfalls stets das monokline System konstatiert, und zwar hatte 1c. 0,8913 : 1 : 0,6124, $\alpha c = 92^\circ 28'$, 1d. 0,9025 : 1 : 0,6184, $\alpha c = 93^\circ 34'$. Beobachtet wurde außer den oben aufgeführten Formen {111}. Die aus A.-Ä. gewonnenen Krystalle sind so groß, daß sie eine genaue Bestimmung der optischen Konstanten gestatten. D²⁰. für 1c. 1,579, für 1d. 1,580. Nach {110} ebenfalls ausgezeichnete Spaltbarkeit. Optische Axenebene überall parallel zur Symmetrieebene. Aus alledem ergibt sich die vollkommene krystallographische Identität aller vier Prodd. — Das Antipyrinpseudojodäthylat war aus Antipyrin direkt dargestellt (als 2a.), monoklin, 1,1420 : 1 : 0,92675, $\alpha c = 60^\circ 27'$. Beobachtet {001}, {100}, {201}, {110}, {160}, {041}, {863}. Nach der Symmetriearxe prismatische, honiggelbe, klar durchsichtige, nach dem positiven Hemidoma {101} deutlich spaltbare, positiv doppelbrechende Krystalle mit D^{17.5}. 1,512. — Das aus A.-Ä. umkrystallisierte Prod. 2b. ist ebenfalls monoklin, 1,3461 : 1 : 1,1287, $\alpha c = 57^\circ 36'$. Beobachtet {001}, {100}, {101}, {340}, {011}, {121}. Ziemlich durchsichtige, farblose Krystalle mit D^{17.5}. 1,583. Deutliche Spaltbarkeit nach der Symmetrieebene, vollkommene nach dem Orthopinakoid {100}. Negative Doppelbrechung. Nach diesen Angaben unterscheidet sich der direkt aus Antipyrin gewonnene Körper krystallographisch von dem durch Umkrystallisieren gewonnenen, hiermit steht im Einklang, daß KNOER auch auf mögliche chemische Differenzen hinweist. — Von dem aus 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol dargestellten Antipyrinpseudojodäthylat waren nur die aus Jodmethyl direkt gewonnenen Krystalle meßbar (2c.), die aus A.-Ä. erhaltenen Nadeln (2d.) liefen nur in einer Zone bei gerader Auslöschung Winkel-

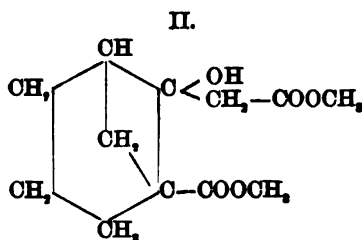
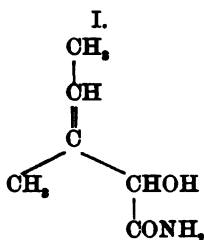
messungen zu, nach denen auf kristallographische Identität zu schließen ist. 2c. ist monoklin, 1,3499 : 1 : 1,1220, $ac = 57^\circ 38'$. Beobachtet {001}, {100}, {120}, $\{\bar{1}01\}$, {011}, {121}, {44.55.30}. Braungelbe, wenig durchsichtige, nach dem positiven Hemi-doma $\{\bar{1}01\}$ tafelförmige oder nach der Symmetrieaxe prismatische Krystalle von schlechter Flächenbeschaffenheit, zum Teil nach $\{\bar{1}01\}$ verzwillingt. $D^{17.5}_{20}$ 1,5835. Negative Doppelbrechung. Nach diesen Angaben herrscht zwischen den Prodd. 2b., 2c. und 2d. kristallographische Identität.

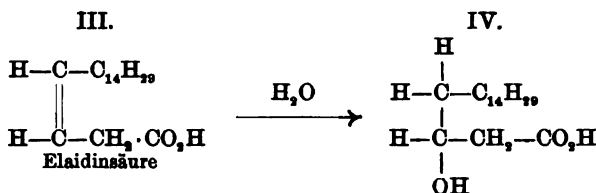
3(5)-Methylpyrazolsulfosäure (Formel III.) ist nach ZSCHIMMER monoklin, 0,8483 : 1 : 0,8765, $ac = 86^\circ 50'$. Beobachtet {001}, {100}, {011}, {110}, {120}, $\{\bar{1}01\}$. Wasserhelle, durchsichtige, nach der Symmetrieaxe gestreckte oder auch nadelförmig ausgebildete Krystalle, an denen gewöhnlich die Basis vorherrscht. Gute Spaltbarkeit nach der Basis, ausgezeichnete nach der Symmetrieebene. — Das 3,5-Dimethylpyrazolsulfosaure Barium (Formel IV.) ist nach ZSCHIMMER rhombisch, 0,4924 : 1 : 5,4485. Beobachtet {001}, {110}, {011}. Stark glänzende, vollkommen durchsichtige Plättchen mit hexagonalem Umriss. Nach dem Brachypinakoid {010} Spaltbarkeit. — Das 4-Jodantipyrin (Formel V.) ist nach SCHIMPF hexagonal (rhomboedrisch-hemiëdrisch), $a : c = 1 : 0,2943$. Beobachtet $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{2131\}$. Farblose, durchsichtige, nach der c-Axe säulenförmige Krystalle. Vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis. Starke, negative Doppelbrechung. Kristallographische Übereinstimmung mit dem von WINKLER (Z. Krystall. 24. 323) gemessenen 4-Bromantipyrin. — Die Pyrazol-(4)-sulfosäure (Formel VI.) ist nach EPPLE tetragonal.



Beobachtet {001}, {110}, {100}. Keine Pyramide. Farblos durchsichtige, im auffallenden Licht etwas gelbliche Krystalle. Deutliche Streifung parallel der Prismenkante. Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}, unvollkommene nach {110}. Optisch positiv. (Z. Krystall. 29. 217—33. 25/1. Jena.) HAZARD.

K. A. Redlich, *Kristallographisch-optische Untersuchung zweier organischer Substanzen*. Säureamid von $C_6H_5O_2 \cdot NH_2$ (Strukturformel I.), dargestellt von JOHANNY durch Verseifung des *Tiglinaldehydrocyanhydrins* und Umkrystallisieren aus





denn die beiden Oxystearinsäuren (II und IV) gehen durch Drehung in dieselbe meist begünstigste Konfiguration über. Diese Folgerungen ändern sich nicht, wenn man die doppelte Bindung in der Öl- und Elaidins. an einer anderen Stelle des Moleküls annimmt. Vf. fanden übereinstimmend hiermit, daß bei der Behandlung der Elaidins. mit konz. H_2SO_4 und Verseifung der z. T. entstehenden Anhydride die schon früher (J. pr. Chem. [2.] 35. 369) gewonnene *Oxystearinsäure* (F. 82—85°) erhalten wird; sie geht bei der Dest. bei 150 mm Druck ebenfalls z. T. in Öls. über. (J. pr. Chem. [2] 57. 27—35. 15/1. Kasan.) RASSOW.

E. E. Blaise, *Synthese der Terebinsäure*. Ein molekulares Gemenge von Aceton und Brombernsteinsäureäthylester wird mit Zinkkupfer (gleiches Gewicht wie das des Esters) versetzt, nach 12-stünd. Stehen vorsichtig umgeschüttelt, indem man die entstehende Wärmeentw. durch Kühlen mäßigt. Das Reaktionsprod. wird nach 12 Stdn. mit 10%iger H_2SO_4 versetzt, geschüttelt, nach 24 Stdn. mit Ä. extrahiert, die äth. Lag. mit verd. H_2SO_4 gewaschen und der Verdampfungsrückstand der äth. Lag. mit wss. KOH auf dem Wasserbade verseift. Das K-Salz wird nach dem Abdest. des Ä. unter Zusatz der äquivalenten Menge HCl zur Trockne verdampft und der Verdampfungsrückstand mit Ä. extrahiert. Nach der Abdestillation des Ä. erhält man ein Säuregemisch, aus welchem die Terebins. in folgender Weise isoliert wird: Das Gemenge wird in W. gel. und zum Kp. erhitzt, dann mit Barytw. bis zur alkal. Rk. versetzt, das Filtrat der sd. Fl. wird mit CO_2 gesättigt, filtriert und eingedampft. Durch Ansäuern des Rückstandes u. Extrahieren mit Ä. wird die Terebins. erhalten, welche durch Umkrystallisation aus 2 Tln. W. gereinigt wird. Die *Terebinsäure* hat F. 174°, wurde durch Umwandlung in Methyl-2-pentanolid, Kp. 206—207°, identifiziert. — Aus 100 g Brombernsteinsäureester wurden bei diesem Verf. 10—12 g Terebins. gewonnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 349—51. [24/1.].) HESSE.

Henry J. Horstman Fenton, *Eigenschaften und Beziehungen der Dihydroxyweinsäure*. (J. Chem. Soc. London 73. 71—81. Januar. — C. 98. I. 31.) BODI.

August Bělohoubek, *Über die Einwirkung der Amine auf Chloralhydrat. (Eine chemische Erklärung der Wirkungsweise des Chloralhydrats im lebenden Organismus.)* Vf. beobachtet das Auftreten von Kohlenoxyd bei der Einw. von KOH auf Chloralhydrat. Diese B. von CO kann primär nach der Gleichung:



statt haben, aber auch sekundär aus Chlf. erfolgen:



NH_3 in wss. Lag. reagiert ebenso wie KOH auf Chloralhydrat, liefert also neben den bekannten Prodd. (Chlf. u. ameisensaurem Salz) CO u. Salmiak. Ähnlich reagiert Äthylamin auf Chloralhydrat, auch hier entstehen Chlf., ameisensaures Salz, Äthylaminchlorhydrat, CO und Äthylisocyanid. (Schluß folgt.) (Z. Österr.-Apoth.-V. 52. 74—78. 1/2. Prag.) FROMM.

A. u. P. Buisine, *Fabrikation von Acetonöl und insbesondere von Methyläthylketon mittels Wollwaschwässer*. Die aus den Wollwaschwässern gewonnenen Fettsä.

(vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 777; C. 98. I. 22) werden mit Kalk neutralisiert und zur Trockne verdampft und die trockenen Ca-Salze alsdann der trockenen Dest. unterworfen. Hierbei wird eine leicht gefärbte Fl. (45—50% vom Gewicht der Ca-Salze) von durchdringendem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack, D. 0,838, l. in W. (ca. 80% werden gel.), ll. in A. und Ä., erhalten. Durch wiederholtes Fraktionieren ergibt die Fl. ca. 60% *Methyläthylketon*. Diese hohe Ausbeute an Methyläthylketon kommt von dem reichen Gehalt des flüchtigen Säuregemenges der Wollwaschwässer an Propionsäure her. Pro Kubikmeter Wollwaschw. von 11° Bé. kann man 15 l *Acetonöl* erhalten. Durch Verarbeiten der gesamten Waschwässer von Roubaix und Tourcoing würde man 10 000 kg Acetonöl pro Tag gewinnen können. Das Acetonöl, dessen Verwendung bisher sehr gering war, wird jetzt in der Schweiz zum Denaturieren des A. gebraucht. Da das Methyläthylketon ungefähr so hoch siedet, wie der A., so ist die Regeneration des A. sehr schwer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 351—53. [24/1.*].) HESSE.

K. Weber u. B. Tollens, LIII. Über Formaldehyd — oder Methylenderivate einiger mehrwertiger Alkohole und Säuren der Zuckergruppe. Durch Einw. von Formaldehyd auf verschiedene Verbb. der Kohlenhydratgruppe erhielt TOLLENS in Gemeinschaft mit SCHULZ und HENNEBERG (LIEBIG's Ann. 289. 20; 292. 31. 40; C. 96. I. 195; II. 471. 472) Formaldehydderivate, indem der Sauerstoff des Formaldehyds mit zwei Hydroxylwasserstoffatomen als Wasser austrat, und so ätherartige Derivate des zweiwertigen Methylens resultierten. Vff. setzten diese Verss. fort, u. ergab sich aus den früheren u. anderen Unterss., daß die SS. im allgemeinen weniger geneigt sind als die Alkohole, Methylen aufzunehmen. Die Ursache hierfür liegt augenscheinlich zunächst an der Ggw. des Carboxyls, resp. der Laktonbindung. Das dem Carbonyl benachbarte Hydroxyl nimmt nicht oder nur schwer an der Rk. teil; ferner kommt bei den Lakton bildenden SS. die Inanspruchnahme von einem Hydroxyl zur Laktonbindung in Betracht, so daß ohne Lag. der letzteren kein Methylen an der betr. Stelle eintreten kann, und daher die Laktone weniger Methylen binden als die SS. selbst. Ein weiteres Hindernis liegt in der Konfiguration, welche zum Zustandekommen der Schleimsäurebildung bei der Oxydation mit Salpetersäure erforderlich ist, jedoch ist hier die innere Ursache noch nicht genügend aufgeklärt. Letzteres gilt z. B. für die Rhamnohexonsäure (s. u.), welche nach E. FISCHER und MORELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 382; C. 94. I. 548) durch Salpetersäure zu Schleimsäure oxydiert wird. Zum Nachweis des in die Verbb. eingetretenen Methylens wurde der betr. Körper mit einem Gemenge gleicher Vol. Salzsäure (D. 1,19) und W. und etwas eingestreutem Phloroglucin gelinde erwärmt, wobei in der Lag. Trübung u. Abscheidung von gelbroten Flocken eintritt — eine Rk., welche schon von v. BAAYER und TER MEER, KLEEBERG, (LIEBIG's Ann. 263. 283; C. 91. II. 463), TOLLENS, COUNCLER (Chem.-Ztg. 20. 59; C. 96. II. 485) beim Formaldehyd studiert wurde. Diese Rk. liefs nach Vffn. nur bei der Zuckersäure u. der Weinsäure im Stich.

Verbb. 1. *Dimethylendulcitol*, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_6$ (F. 244—245°); B. durch Lösen von Dulcitol (10 g) in Formaldehyd (20 g; 40% ig) unter Erwärmen u. Einleiten von HCl-Gas unter Kühlung; enthält noch zwei Hydroxylwasserstoffatome, wie sich aus den Derivaten: *Dimethylendulcitolbenzoat*, $C_6H_5O_4(CH_2)_2(C_6H_5O_2)_2$ (F. 228—231°; feine Nadeln aus h. A.; fast unl. in W.; swl. in A.; leichter l. in Chlf.) und *Dimethylendulcitolacetat*, $C_6H_5O_4(CH_2)_2(C_2H_5O_2)_2$ (F. 258—260°, feine, weisse Nadeln aus A. u. etwas Chlf.) ergibt. — 2. *Dimethylenrhamnit*, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_6$ (F. 138—139°; Nadeln aus h. W. resp. durch Sublimation; ll. in W., absol. A., Ä.; $[\alpha]_D = + 8,86^\circ$ und $+ 9,12^\circ$); B. durch Erwärmen von gleichen Mengen Rhamnit mit Formaldehyd (40% ig) und Salzsäure (D. 1,19) und Bringen der M. über Schwefelsäure und Kalk; enthält noch entsprechend der B. eines *Monobenzoats*, $C_{12}H_{12}O_6$ (F. 136—137°, weisse Klümpchen aus

A.) ein Hydroxyl. — 3. *Methylenrhamnonsäurelaktone*, $C_6H_8(CH_2)_2O_6$ (F. 178—180°; mkr., sechseckige Tafeln aus W.; $[\alpha]_D = -85,4^\circ$; färbt sich beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge gelb, reduziert FEHLING'sche Lsg.; reagiert sauer); B. aus Rhamnonsäurelaktone (F. 151—152°; farblose Nadeln; nach SCHNELLE u. TOLLENS, (LIEBIG's Ann. 271. 68; C. 92. II. 514, dargestellt) (30 g) durch vorsichtiges Erwärmen mit Formaldehyd (30 g; 40% ig) u. konz. Salzs. (30 g); wird durch schwache Basen, wie ZnO , nicht verändert, dagegen durch starke Basen leicht zers.; mit der berechneten Menge $NaOH$ resultiert jedoch das Natriumsalz der Methylenrhamnonsäure, $C_6H_{11}O_6Na$ (Krystalle). — 4. Das nach E. FISCHER u. TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1657; C. 88. 849) dargestellte Rhamnohexonsäurelaktone (F. 168—169°; Nadeln) reagiert nicht mit Formaldehyd und Salzs. (s. a. o.). — 5. *Dimethylen- α -glucoheptonsäurelaktone*, $C_8H_{12}(CH_2)_2O_7$, wahrscheinlich in zwei isomeren Verbb. erhalten: α) F. ca. 280°; feine Nadeln; l. in ca. 200 Tln. W.; $[\alpha]_D = -69,52^\circ$; β) F. ca. 230°; $[\alpha]_D = -101,01^\circ$. Nur die erstere Verb. führte, wenn auch schwierig, zu Salzen der *Methylenglucoheptonsäure*: Kaliumsalz, (schöne, durchsichtige Tafeln); — Natriumsalz, $C_8H_{11}O_7Na$ (feine Nadeln aus W.). — 6. *Methylensaccharin*, $C_{12}H_{14}(CH_2)_2O_{10}$ (F. 139—140°; weisse M., resp. Täfelchen aus Aceton; $[\alpha]_D = -22,90^\circ$; ll. in Aceton; zwl. in A.; wl. in W.); B. durch Erwärmen gleicher Teile von Saccharin, Formaldehyd u. Salzs. (D. 1,19). — 7. *Methylenweinsäure*, $C_4H_4(CH_2)_2O_6$ (Krystalle; l. in Ä.); B. in geringer Ausbeute durch Erhitzen (150°; Rohr; 6 Stdn.) von gleichen Tln. Formaldehyd (40% ig), Weins. und Salzs. (D. 1,19). (LIEBIG's Ann. 299. 316—40. 12/1. [15/10. 1897.] Göttingen. agric. chem. Univ.-Lab.)
WACHTER.

K. Weber und B. Tollens, *LIV. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnsäure*. Indem Vff. die früher von TOLLENS, POTT und NICOLAÏER begonnenen Unters. fortsetzten, lösten dieselben Harns. durch Erhitzen (5 Stdn.; 100—110°) mit Formaldehyd (40% ig) (ohne Zusatz von Salzs.) und fanden, daß hierbei mehrere Verbb. entstehen, nämlich 1. ein krystallinisches Additionsprod., die *Formaldehydharnsäure*, $C_4H_8N_4O_6$ (krystallinisch, weiß; einmal aus W. umkrystallisiert; beim Kochen mit W. zers.), aus einem Mol. Harns. u. zwei Mol. Formaldehyd. — 2. Ein amorphes, sl. Prod. (oder mehrere), das auf ein Mol. Harns. 4—5 Mol. Formaldehyd enthält und sich beim Lösen und Kochen mit W. unter Formaldehydverlust in das erstere umwandelt. Aus der B. eines Additionsprod. könnte man schließen, daß bei der Einw. von Formaldehyd ein vorübergehendes Hydratisieren der Harns. eintritt; außerdem ist die große Löslichkeit der Harns. in 40% ig. Formaldehyd bemerkenswert. — Salze der *Formaldehydharnsäure*: 1. Bariumsalz, $(C_4H_7N_4O_6)_2Ba$, weißer, amorpher Nd., resp. gallertartig. — 2. Calciumsalz, $C_4H_8N_4O_6Ca$ (weiß, amorpher Nd., resp. gallertartig). (LIEBIG's Ann. 299. 340—46. 12/1. [15/10. 1897.] Göttingen. Agrik.-chem. Univ.-Lab.)
WACHTER.

James F. Norris, *Die Einwirkung der Halogene auf die aliphatischen Amine und die Darstellung ihrer Perhaloide*. REMSEN und NORRIS (Amer. Chem. J. 18. 90; C. 96. I. 744) haben bei der Einw. von Jod auf Trimethylamin in absolutem A. eine Verb. der Formel $(CH_3)_3N \cdot J_2$ erhalten und einer auf analogem Wege durch Einw. von Brom erhaltenen Verb. die Formel $(CH_3)_3N \cdot Br_2$ zugeschrieben. Indessen ergab eine neuere Unters., daß selbst in äth. Lsg. das Brom zunächst mit dem Wasserstoff des Trimethylamins Bromwasserstoff bildet, und daß die Verb., die nur die Hälfte des Broms im disponiblen Zustande enthält, die Formel $(CH_3)_3N \cdot HBr \cdot Br$ besitzt. Welches Substitutionsprod. des Trimethylamins unter Abspaltung von Bromwasserstoff bei der Einw. von Brom entsteht, konnte nicht festgestellt werden. Dagegen spaltet das auf analogem Wege erhaltene Trimethylamindijodid das gesamte Jod in freiem Zustande ab, hat also die Formel $(CH_3)_3N \cdot J_2$. Es wurde im Anschluß hieran eine Reihe von Perhaloiden anderer aliphatischer Amine dargestellt u. untersucht.

Derivate des Dimethylamins untersuchten NORRIS u. E. H. LAWS. Zur Darst. von *Dimethylamin* wurden 100 g Nitrosodimethylanilinhydrochlorid mit w. W. zu einem dünnen Brei angerührt und allmählich zu einer am Rückflusskühler sd. Lsg. von 90 g Ätznatron in 2 l W. gegeben. Das entwickelte Gas wurde in Salzs. absorbiert. Die Ausbeute betrug 90%. Zur Darst. von *Dimethylammoniumdibromid*, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}$, wurden 10 g des Hydrobromids mit 8 g Brom versetzt, die M. wurde in A. gel. u. mit Ä. gefällt. Gelbe Nadeln, F. 93°, sl. in A., wl. in h. Chlf., unl. in Ä., wird durch W. in ein rotes Öl verwandelt, welches sich langsam löst, wobei die Hälfte des Broms frei wird. Die Verb. zers. sich auch noch nicht bei 200°. Behandlung mit Brom ergab kein an Halogen reicheres Prod. — Durch trockenes Chlorgas entstand das *Dimethylammoniumchlorbromid*, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}\cdot\text{Br}$. Dasselbe Salz wurde auch durch die Einw. von Brom auf Dimethylaminhydrochlorid dargestellt. Durch Behandlung von Dimethylaminhydrojodid in Jodwasserstoff mit Jod entstand das *Dimethylammoniumtrijodid*, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HJ}\cdot\text{J}_2$, lange Nadeln von dunkelblauem, stahlartigen Glanze, F. 97°, l. in A. u. Ä., unl. in Chlf. u. CS_2 , wird durch W. in das Hydrojodid und freies Jod zers. und durch Ätzkali in Joddimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NJ}$, verwandelt. Leitet man Dimethylamin in eine äth. Jodlsg., so scheidet sich ein dunkles Öl aus, welches in saurer Lsg. nur die Hälfte des Jods als freies Jod abgibt und Jodwasserstoff mit konz. Schwefels. entwickelt. Die Verb. ist also *Dimethylammoniumdijodid*, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HJ}\cdot\text{J}$. Behandelt man ein Molekül Dimethylaminhydrochlorid in A. und Chlf. mit einem Atom Jod, so entsteht *Dimethylammoniumchlorsjodid*, $(\text{CH}_3)_2\text{HN}\cdot\text{HClJ}$, dunkelrote Nadeln, F. 100°, l. in W. unter Abspaltung des gesamten Jods. Ätzkali bildet Joddimethylamin. Die Verb. schmilzt im Chlorstrom und nimmt ein Molekül Chlor auf; aus A. und Ä. krystallisiert das Prod. in gelben Nadeln der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}\cdot\text{J}\cdot\text{Cl}_2$. Analog dem Chlorbromid entsteht das Dimethylammoniumbromjodid, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HBr}\cdot\text{J}$, dunkelrote Krystalle, F. 98—99°.

Gemeinsam mit NORRIS untersuchte F. M. Smalley die Perhaloide des Trimethylamins. Durch Einw. von Jodmonochlorid in Chlf. auf eine alkoh. Lsg. von Trimethylamin entstand *Trimethylammoniumchlorsjodid*, $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{J}$; dunkelrotbraune Nadeln, F. 84°, spaltet mit W. Jod ab. In der Kälte giebt Jodtrichlorid mit Trimethylamin die *Verbindung* $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{JCl}_2$, gelbe Krystalle, F. 168°, spaltet mit W. Chlor und Jod ab. Durch Einw. von Chlor auf das Dibromid oder von Brom auf das Hydrochlorid in salzsaurer Lsg. entsteht *Trimethylammoniumchlorbromid*, $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{Br}$, gelbe Nadeln, in W. unter Entw. von Brom l. Bei der Einw. von Trimethylamin in alkoh. Lsg. auf eine Lsg. von Jodbromid in Chlf. entstand ein Gemisch von Trimethylaminhydrobromid mit *Trimethylammoniumbromjodid*, $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HBr}\cdot\text{J}$, kastanienbraune Nadeln, F. 89°, spaltet mit W. Brom ab. Trockenes Chlor kondensiert sich mit Trimethylamingas unter B. eines sehr hygroskopischen, an der Luft Chlor entwickelnden, in Ä. unlöslichen Körpers, der nicht untersucht werden konnte.

Gemeinsam mit A. E. Kimberley. Zur Darst. von Diäthylamin wurden 50 g Diäthylanilin in 148 g HCl, D. 1,12 gel., mit 75 ccm W. verd. u. mit 32 g Natriumnitrit in 50 ccm W. diazotiert. Die Lsg. wurde zu einer am Rückflusskühler sd. Lsg. von 85 g Ätznatron in 2 l W. gegeben, u. das entweichende Diäthylamin wurde in Salzs. aufgefangen; Ausbeute 75%. Durch Brom in äth. Lsg. aus dem Amin oder durch Brom aus dem bromwasserstoffsauren Salz wurde das *Diäthylammoniumdibromid*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}$, dargestellt, ein schweres, gelbes, unl. Öl. Ein Triäthylammoniumdibromid konnte im reinen Zustande nicht abgeschieden werden. Aus dem Hydrobromid u. Brom wurde das *Dipropylammoniumdibromid*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}$, dargestellt; rotgelbe Krystalle. Analog wurde *Tripropylammoniumdibromid*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}$, gebildet. Diamylamin giebt mit Brom in äth. Lsg. das *Diamylammo-*

niumdibromid, $(C_6H_{11})_2NH \cdot HBr \cdot Br$, ein rotes Öl. *Tricetylamin* giebt mit Brom kein Perbromid. — Bei der Behandlung der *Verbindung* $(CH_3)_3N \cdot HCl \cdot JCl$, F. 159°, mit Natriumcarbonatlsg. entstand nicht die *Verbindung* $(CH_3)_3N \cdot JCl$, sondern nur das Dijodid $(CH_3)_3N \cdot J_2$. (Amer. Chem. J. 20. 51—64. Januar. Boston.) BODL.

Julius B. Cohen und Charles E. Brittain, *Die Einwirkung von Alkalien auf Amide*. Durch Einw. von Ätzalkalien auf Amide unter gewissen Bedingungen wurde eine Reihe von Verb. der allgemeinen Formel $R'NH \cdot C_6H_5O \cdot NaOH$ und $R'NH \cdot C_6H_5O \cdot KOH$ erhalten. Diese Substanzen sind in B. und Eigenschaften analog den von COHEN u. ARCHDEACON (J. Chem. Soc. London 69. 9; C. 98. I. 699) beschriebenen Alkoholaten und besitzen wahrscheinlich eine ähnliche Konstitution, die durch die Formel
$$\begin{array}{c} R'-N-Na \\ | \\ OH \cdot C(OH)_2 \end{array}$$
 ausgedrückt wird. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 187. 10. [20/1.*].) BODLÄNDER.

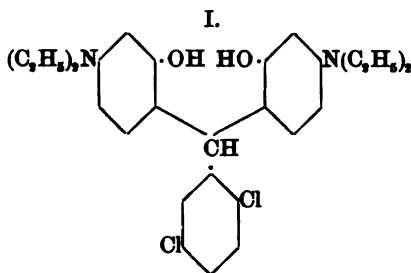
R. Gnehm und R. Schüle, *Zur Kenntnis des 2,5-Dichlorbenzaldehyds* (Schluß von LIEBIG's ANN. 296. 62; C. 97. II. 203). 1. *2,5-Hexachlorhydrobenzamid*, $(C_6H_2Cl_6CH)_2N$, (F. 167°; weiche, seidenglänzende Nadeln aus h. Aceton; ll. in Chlf., w. Aceton; wl. in A., Ä.; beim Erwärmen mit A. teilweise zers.; mittels SS. momentan in seine Komponenten zers.); B. durch Stehenlassen (mehrere Tage) einer konz. äth. Lsg. von Dichlorbenzaldehyd (2,5 g) mit konz. was. Ammoniak (1,5 ccm, rascher mittels alkoh. Ammoniak) unter Austritt von W.:



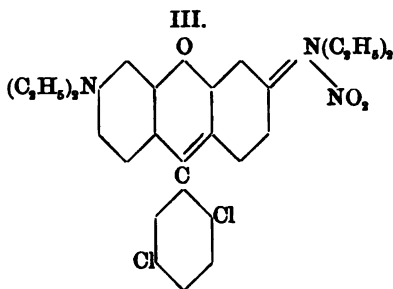
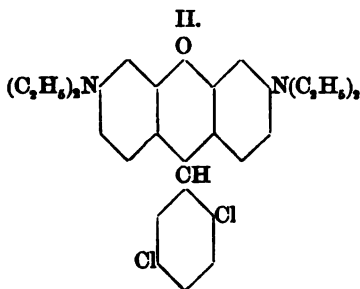
2. *2,5-Dichlorbenzyliden- α -naphthylamin*, $C_{10}H_7N : CHC_6H_2Cl_2$ (F. 111—112°; gelbe Nadeln aus Bzl.-A.; geruchlos; wl. in k. A.; ll. in w. A., Bzl.; gegen SS. beständiger als die betr. Anilinverb.); B. durch Erwärmen (einige Minuten) von Aldehyd (2 g) und α -Naphthylamin (1,6 g) in absol. A. — 3. *2,5-Dichlorbenzyliden-di- β -naphtholäther*, $C_{16}H_{11}Cl_2CH(OC_{10}H_7)_2$ (F. 205° unter lebhafter Gasentw.; bräunt sich bei 200°; weisse Prismen aus ad. Eg.; hält hartnäckig Essigs. zurück; wl. in k. Eg.; ll. in h. Eg., A., Ä., Bzl.; unl. in W.); B. durch Zutropfen von konz. was. Salzs. (4 ccm) zu abgekühlter Lsg. von Dichloraldehyd (2 g) u. β -Naphtol (3,5 g) in Eg. (10 ccm). — 4. *Polymerer 2,5-Chlorthiobenzaldehyd*, $(C_6H_2Cl_2OSH)_x$ (F. 194—197°; amorpher Nd. aus Chlf. mittels Ä.; hält Chlf. energisch zurück; zll. in Bzl., Chlf., Eg.; wl. in Ä., A.); B. durch Einw. von H_2S auf Salzs. und Dichlorbenzaldehyd in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. — 5. *2,5-Dichlormandelstüurenitrid*, $C_6H_2Cl_2CH(OH)CN$ (F. 93°; glänzende, weisse Blättchen; ll. in A., Ä., Lg., Chlf.; sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; riecht wie Dichlorbenzaldehyd u. Blaus.); B. durch Lösen der Bisulfitverb. des Dichlorbenzaldehyds in W. und Zusatz von konz. KCN-Lsg. (1,5-fache theoret. Menge) unter Umrühren; giebt beim Erhitzen (4 Stdn.; 130°; Rohr) mit konz. Salzs. die *2,5-Dichlormandelstüure*, $C_6H_2Cl_2CH(OH) \cdot CO_2H$ (F. 84°; glänzende, weisse Nadeln aus wenig heissem W.; ll. in A., Ä.). — 6. *Di-p-diamido-2,5-dichlortriphenylmethan*, $C_{18}H_{11}Cl_2N_2$ (F. 107°, Krystalllamellen in Kugelwarzen aus Lg.; wl. in Lg.; alkoh. Lsg. beim Stehen an der Luft im durchfallenden Licht rot, im auffallenden blau); B. durch Erwärmen (zunächst 60—70°, dann 100°) von Dichlorbenzaldehyd (5 g) mit Anilin (10 ccm) und konz. Salzs. (12 ccm); giebt ein nadelförmiges Chlorhydrat, ein in W. und A. wl. Sulfat, ferner mittels Essigsäureanhydrid das *Diacetyldiamido-2,5-dichlortriphenylmethan*, $C_6H_2Cl_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (F. 212°; weisse Nadeln aus Essigäther; ll. in A., w. Eg.). — 7. *2,5-Dichlortriphenylmethan*, $CH(C_6H_4)_3$ (F. 87°; gut ausgebildete Prismen aus A.; Blättchenkugeln aus Lg.); B. in geringer Ausbeute durch Versetzen (nach und nach) einer Lsg. von Dichlorbenzaldehyd (6 g) in Bzl. (25 ccm) unter Kühlung mit Schwefelsäuremonohydrat (25 ccm). — 8. *2,5-Dichlorphenyliditolymethan*, $CH(C_6H_2Cl_2)(C_6H_4 \cdot CH_2)_2$ (F. 89°; farblose Würfel aus A.;

große Krystalle mit gekrümmten Flächen aus Lg.); B. durch Versetzen einer Lsg. von Dichlorbenzaldehyd (2 g) in Toluol (15 ccm) mit Schwefels. (5 ccm; 88%ig).

Einwirkung von 2,5-Dichlorbenzaldehyd auf Phenole. 1. Eine Lsg. von Dichlorbenzaldehyd (2 g) und Phenol (2,1 g) in Eg. (10 ccm) giebt mittels konz. Schwefels. (5 ccm) einen Körper (F. nicht konstant; Krystallrosetten), der vermutlich hauptsächlich das Kondensationsprod. $C_6H_4Cl_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$ ist; entsprechend verhalten sich o-Kresol und Resorcin. — 2. Tetraäthyl-p₂-diamido-m₂-dioxy-2,5-dichlor-triphenylmethan (I.), $C_{27}H_{40}Cl_2N_2O_2$ (amorphes, schwach rötliches Pulver, l. in verd. SS. und konz. Natronlauge, daher basisch und sauer); B. durch Zusatz von Dichlor-



benzaldehyd (2 g) und Diäthylmetamidophenol (4 g) zu einer Lsg. von $ZnCl_2$ (4 g) in Eg. (20 g) und Erwärmen (130°, mehrere Stunden); giebt mit konz. Schwefelsäure (Erwärmen; fünffache Menge) unter Wasserabspaltung den *Leukokörper* (II.) (blaue, amorphe M. mittels Ammoniak; an der Luft leicht oxydiert; ll. in A., wl. in Bzl.; unl. in Alkalien), welch' letztere (8 g) beim Erwärmen (140—145°; 0,5 Stdn.) mit konz. Schwefels. (40 g), Eingießen des Prod. nach dem Erkalten in W. (350 ccm) u. Erhitzen mit $FeCl_3$ -Lsg. (13,5 ccm; 33%ig) zu dem Farbstoff 2,5-Dichlorrosamin (was. Lsg. erstarrt gallertartig) oxydiert wird. Die Lsg. des letzteren giebt in der Wärme mit



$NaNO_2$ -Lsg. einen Nd. des *Nitrats* (III.) (in W. blaurot mit gelber Fluoreszenz l.; Lsg. in Schwefels. und Salzs. hellorangerot). Alkalien (Ammoniak, Soda, Natron) fällen aus den Legg. des Rosamins rotviolette Carbinol. Das Sulfat ist ll. in A., Eg.; swl. in Chlf.; unl. in Bzl., Lg.

Die Vers. zur Darst. einer Chlorbenzaldehydsulfos. führten zu folgenden Verbb.: 1. *Dichlorbenzalchlorid*, $C_6H_4Cl_2 \cdot CHCl_2$ (F. 42°, Würfel aus Chlf.; riecht schwach u. nicht unangenehm; sl. in den meisten organischen Lösungsmitteln); B. durch Zutropfen von Chlorsulfons. (5 ccm) zu einer Lsg. von Dichlorbenzaldehyd (5 g) in Chlf. (20 ccm). — 2. Die Sulfierung von Tetramethyldiamido-2,5-dichlortriphenylmethan gelang nicht, dagegen jene der Leukobase (mittels Schwefelsäuremonohydrat). Das hierbei resultierende Natriumsalz (ll. in W., A., Eg., h. Bzl.) scheint ein Gemenge eines mono- und disulfonsauren Salzes, $C_{27}H_{40}Cl_2N_2(SO_3Na)$ u. $C_{27}H_{40}Cl_2N_2(SO_3Na)_2$,

zu sein. — Die Oxydation der Leukosulfos. mittels PbO_2 , führt zu einem Farbstoff (grünlichblauer, amorpher Nd.; ll. in W. mit blauer Farbe; unl. in Bzl., Lg., Ä.; swl. in Chlf.; zwl. in A.; durch Essigs. nicht verändert; durch Mineralsalze Umschlag durch Grün in Gelb; durch Natronlauge nach einiger Zeit entfärbt), dessen blaue, was. Leg. jener von Neusolidgrün 3 B sehr ähnlich ist.

Darst. von Benzaldehyd-o-sulfos. und deren Derivate. Die von Vffn. nach den Angaben der Patentschrift G. Nr. 10 382 hergestellte *Benzaldehyd-o-sulfosäure* (dicker Sirup) gab folgende Derivate: 1. Natriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Na})\text{CHO}$ (Prismen aus W., resp. beim schnellen Erkalten Blättchen; ll. in W., h. A.; zwl. in k. A.). — 2. Bariumsalz, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Ba})\text{CHO}$ (weiße Nadelchen aus h. W., resp. Prismenbüschel aus verd. Legg.; ll. in h. W.; wl. in k. W.; swl. in A.). — 3. *Benzaldehyd-o-sulfosäurephenylhydrazon* (F. $174,5^\circ$; Nadelbüschel aus h. W.; unl. in Ä.; wl. in Chlf., Lg., k. W.; ll. in A., Eg., Essigäther, Aceton; Leg. in konz. Schwefels. dunkelblaugrün; auffallend beständig gegen Sodalg. in der Kälte u. daher vermutlich eine durch innere Anhydrierung entstandene Verb.); B. aus Benzaldehyd-o-sulfos. mittels salzsaurem Phenylhydrazin. Das Natriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Na})\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (kleine, gelbe Nadelchen aus h. W.), resultiert aus benzaldehyd-o-sulfosaurem Natrium (3 g; in etwas W. gel.) mittels essigsaurer Leg. von Phenylhydrazin (1,5 g). — 4. Natriumsalz des *o-Sulfobenzaldoxims*, $\text{SO}_3\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ (Prismen aus W.; feine Nadeln aus A.; ll. in W., A.; wl. in Aceton, Lg., Essigäther; unl. in Ä.); B. aus benzaldehyd-o-sulfosaurem Natrium mittels neutralisiertem Hydroxylaminchlorhydrat. Denselben käme nach der HANTZSCH'schen Regel die Trans-Form zu. Die Unters. über die aus der Benzaldehyd-o-sulfosäure gewonnenen Farbstoffe (T. SANDMEYER, Schweiz. naturf. Gesellsch. 1896. 83; J. R. GEIGY & Co., DRP. 89 397) sind in der Diss. von R. SCHÜLE (Zürich 1897) veröffentlicht. (LIEBIG's Ann. 299. 347—67. 12/1. [1/11. 1897.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polyt.)

WACHTER.

Walter J. Elliott, *Einwirkung von Chloroform und Ätzalkalien auf Dinitrobenzoëssäuren*. Die m- und p-S. wird durch Chlf. und Ätzkali in die Azoxys. verwandelt, während die o-S. nicht angegriffen wird. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 187. 10. [20/11.* 1897.])

BODLÄNDER.

Lauder W. Jones, *Über Salze der Nitroparaffine und acetylierte Derivate des Hydroxylamins* (vergl. NEF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1218; C. 96. II. 15). Zur weiteren Prüfung der Anschauungen von NEF über die Konstitution der primären u. sekundären Nitroparaffine u. ihrer Salze wurde das Verhalten von Säurechloriden gegen die Salze untersucht. Es war erwartet worden, daß bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumisonitroäthan Benzoylisonitroäthan entstehen würde. Es entsteht aber statt dieser Verb. zunächst durch intramolekulare Umlagerung der Benzylester der Acethydroxamsäure:



Da der Ester eine stärkere S. ist, als das Isonitroäthan, wird diese Verb. aus ihrem Natriumsalz abgeschieden; das Natriumsalz des Esters reagiert mit Benzoylchlorid unter B. von triacylierten Hydroxylaminderivaten. Die Rk. erfolgt in etwa der nämlichen Weise in was. Leg. oder in äth. Suspension. Es wurden getrennt eine in Natriumdicarbonat l. Substanz, eine darin unl., aber in verd. Natronlauge l. Substanz, eine in Ä. l. neutrale Substanz und ein unl. Rückstand. Beim Ansäuern der Dicarbonatlg. fielen aus Benzoës. und der *Benzylester der Acethydroxamsäure*, $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \swarrow \\ \text{NH}-\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_5 \end{array}$. Der Ester krystallisiert aus Ä. entweder in wl., großen

Krystallen, F. 98—99°, oder in einer leichter in Ä. l. Modifikation, F. 69—70°, die sich nach einigen Wochen in die höher schm. Substanz umlagert; ll. in A.; weniger l. in Chlf. oder Ä., wl. in k. W., fast unl. in Lg. und Bzl. Durch Alkalien und selbst durch h. W. wird der Ä. leicht in Benzoës. und Acethydroxams. verwandelt. Das Natriumsalz des Esters, $C_6H_5NO_2Na$, ist in W. ll. Derselbe Ester wurde auch aus der nach MIOLATI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 700; C. 92. I. 623) dargestellten Acethydroxams. durch Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lsg. bereitet. Er krystallisiert nach ZIRNGIEBL monoklin; $a : b : c = 1,4623 : 1 : 1,4545$, $\beta = 94^\circ 41'$.

Der in Natronlauge mit roter Farbe l. Teil des Reaktionsproduktes besteht aus Benzoës., dem *Benzoyl ester der Benzhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHO \cdot COC_6H_5$, und Spuren des Benzoyl esters der Acethydroxamsäure und von Äthylnitrolsäure. Der Benzoyl ester der Benzhydroxams. wurde durch Einleiten von CO_2 in die Lsg. des Prod. in möglichst wenig Natronlauge gefällt; feine Nadeln, F. 158—159°. Der neutrale ölige Teil des Reaktionsproduktes enthält den *Benzoyl ester der Benzoylacethydroxamsäure*, $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \cdot COC_6H_5 \\ \diagdown NOCOC_6H_5 \end{smallmatrix}$, und das α -Benzoyl- β -acetylbenzoylhydroxyl-

amin, $\begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CO \\ C_6H_5 \cdot CO \end{smallmatrix} > NO \cdot CO \cdot C_6H_5$. Die beiden Verbb. konnten nicht isoliert werden;

ihr Nachweis erfolgte durch das Studium ihrer Zersetzungsprodd., die bei Behandlung mit alkoh. Kali entstehen, namentlich des Benzoyl esters der Acethydroxams. u. des Benzoyl esters der Benzhydroxams. Dafs letzterer Ester entsteht, wird dadurch bewirkt, dafs aus dem Benzoyl- β -acetylbenzoylhydroxylamin die Acetylgruppe leichter durch alkoholisches Kali entfernt wird, als die Benzoylgruppe. Um zu prüfen, ob thatsächlich bei gleicher Stellung zum Stickstoff eine Acetylgruppe leichter durch Alkalien abgespalten wird, als eine Benzoylgruppe, wurde durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Benzoyl esters der Acethydroxamsäure das α -Benzoyl- β -acetylbenzoylhydroxylamin dargestellt. Die Verbindung $\begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CO \\ C_6H_5 \cdot CO \end{smallmatrix} > N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, bildet grofse, durchsichtige, gut ausgebildete Krystalle, F. 68—69°, ist neutral, unl. in Alkalien, ll. in A. und Ä., unl. in sd., wl. in k. Lg., unl. in W. Durch alkoh. Kali wird die Verb., wie nach obiger Annahme zu erwarten war, in Essigs. und den *Benzoyl ester der Benzhydroxamsäure*, F. 159—160°, gespalten, ohne dafs auch nur eine Spur des Benzoyl esters der Acethydroxamsäure auftrat.

Neben dem α -Benzoyl- β -acetylbenzoylhydroxylamin entsteht bei der Einw. von Benzoylchlorid das Natriumsalz des Benzoyl esters der Acethydroxams., eine ölige Substanz, welche durch alkoh. Kali vollständig in Benzoës. u. den Benzoyl ester des Acethydroxams., $CH_3 \cdot C : O \cdot NH \cdot O \cdot COC_6H_5$, übergeführt wird, und demnach der

Benzoyl ester der Benzoylacethydroxamsäure, $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \diagdown N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$, sein mufs.

Dafs bei der Rk. von Benzoylchlorid mit dem Natriumacethydroxamsäureester die beiden isomeren Ester entstehen, mufs dadurch gedeutet werden, dafs einmal direkter Ersatz des Metalls durch Benzoyl, ein anderes Mal eine vorgängige Addition und nachträgliche Abspaltung von $NaCl$ erfolgt. In der That giebt Acetylchlorid mit

dem Kaliumsalz des Benzoyl esters der Benzhydroxams., $C_6H_5 - C \begin{smallmatrix} \diagup OK \\ \diagdown N - O - CO - C_6H_5 \end{smallmatrix}$,

das bei 68—69° schm., oben beschriebene α -Benzoyl- β -acetylbenzoylhydroxylamin, $(CH_3 \cdot CO)(C_6H_5 \cdot CO)N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Die Identität der auf beiden Wegen dargestellten Prodd. wurde durch deren von ZIRNGIEBL ausgeführte krystallographische

Unters. festgestellt; monoklin, $a : b : c = 1,3064 : 1 : 1,0390$, $\beta = 107^\circ 22'$. Daneben entsteht bei der nämlichen Rk. durch direkten Ersatz des Metalls durch die Acetylgruppe der *Benzoyl ester der Acetylbenahydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagdown N \cdot O \cdot COC_6H_5 \end{smallmatrix}$, nadel-

salzes entsteht der *Benzylester der Formhydroxamsäure*, $\text{H} \cdot \text{CO} : \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; Prismen, F. 76,5—77,5°, ll. in A., weniger l. in Ä., fast unl. in Lg., swl. in W. Die Substanz ist mit dem aus Nitromethan dargestellten Ester identisch. Neben diesem Ester entsteht bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz der Formhydroxams. der *Benzylester der Benzoylformhydroxamsäure*, $\text{HC}(\text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; kleine, farblose Nadeln, F. 109—111°, sl. in w. Ä., wl. in k. Ä., zl. in w. Lg., unl. in W. und in Alkalien, wird in der Wärme durch Alkalien verseift.

Versetzt man eine wss. Lsg. von Natriumisonitromethan bei 0° mit einer wss. Lsg. von Merkurichlorid, so entsteht zunächst ein weißer Nd., der nach zwei Tagen gelb wird. Das gelbe Quecksilbersalz ist aber kein Salz des Kohlendioxydnoxims, sondern wahrscheinlich ein basisches Salz der Formhydroxims., $[\text{HC}(\text{OH}) : \text{NO}]_2\text{Hg} \cdot \text{HgO}$ oder $\text{HC} \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO} - \text{hg} \end{array}$. Durch verd. Salzs. wird es in Merkurifulminat, $[\text{HC}(\text{OH}) : \text{NO}]_2\text{Hg}$, verwandelt. Merkurifulminat kann fast in theoretischer Ausbeute aus Isonitromethan erhalten werden. — Die von HANTZSCH für die Isonitroparaffine vorgeschlagene Ringformel $\text{R} \cdot \text{CH} - \text{N} \cdot \text{OH}$ vermag nicht, deren sämtliche Reaktionen



zu deuten; dagegen wird durch die Formel von NEF $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$ dem Verhalten dieser Stoffe Rechnung getragen.

Es wurde versucht, Derivate des Kohlendioxydnoxims aus den Salzen und Estern der Carbäthoxyhydroxams. zu erhalten. Da die Abspaltung von A. aus den Salzen nicht gelang, wurden die Monoalkylester mit Phosphorpentachlorid behandelt. Es scheint, daß hierbei Ester des Kohlendioxydnoxims entstehen; sie wurden indessen noch nicht isoliert. *Carbäthoxyhydroxamsäure (Oxyurethan)*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHOH}$, wurde nach einer Modifikation des Verf. von HANTZSCH durch die Einw. von Hydroxylamin in äth. Lsg. auf Chlorcarbonsäureäther in Ggw. von Natriumcarbonat dargestellt. Die Verb. ist eine dicke, farblose Fl., sl. in W. u. giebt mit Ferrichlorid eine intensive Rotfärbung. Bei der Dest. tritt Zers. unter B. von Urethan ein. Das Natriumsalz, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$, bildet ein krystallinisches, in W. ll. Pulver, das bei 110° explodiert und Silbernitrat in der Kälte, FEHLING'sche Lsg. in der Wärme reduziert. Jodmethyl giebt in methylalkoh. Lsg. mit dem Kaliumsalz der S. den *Methylester der Carbäthoxyhydroxamsäure*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHOCH}_3$, eine farblose Fl., Kp. 186—188°, ll. in Ä., A. und W.; in reinem Zustande giebt der Ester keine Rk. mit Ferrichlorid. Durch konz. Salzs. wird der Ester unter B. von α -Methylhydroxylaminhydrochlorid zers. Ausser dem Ester entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl das α -Methyl- β -methylcarbäthoxyhydroxylamin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{OCH}_3$, ein farbloses Öl, Kp. 150—155°, das nicht ganz rein gewonnen werden konnte. Durch konz. Salzs. wird dieser Verb. das α -Dimethylhydroxylaminhydrochlorid, $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$, kleine, glänzende Tafeln, F. 115—116°, ist nicht hygroskopisch und reduziert weder Silber-, noch Kupferlsg., wird bei Wasserbadtemperatur verflüchtigt, l. in A. und Chlf., unl. in Ä. Das Chloroplatinat, $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{OCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, bildet rote Prismen und schm. bei 180° unter Zers. Aus dem salzsauren Salz wurde auf Zusatz von Kalilauge das freie α -Dimethylhydroxylamin, $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, abdestilliert, eine farblose Fl. vom Kp. 42,2—42,6° von süßlichem, nicht ammoniakalischem Geruch.

Bei der Einw. von Jodäthyl auf Salze der Carbäthoxyhydroxams. entsteht der Äthylester der S. und α -Äthyl- β -äthylcarbäthoxyhydroxylamin. Der *Äthylester der Carbäthoxyhydroxamsäure*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, ein Öl, Kp., 95—97°, Kp., 195 bis 196°, ll. in W., A. und Ä., wird durch HCl unter Entw. von CO_2 und Äthylchlorid und B. von α -Äthylhydroxylaminhydrochlorid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, F. 127 bis 128°, zers. Auch bei der Einw. von PCl_5 auf den Ester entstehen dieselben Prodd.

Das α -Äthyl- β -äthylcarbäthoxyhydroxylamin, $C_2H_5O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)O \cdot C_2H_5$, ist ein Öl, Kp. 160—180°, welches nicht völlig gereinigt werden konnte. Es giebt bei der Zers. durch konz. Salzs. α -Diäthylhydroxylaminhydrochlorid. Auch bei der Einw. von Benzylchlorid auf Salze der Carbäthoxyhydroxams. entsteht neben dem Ester der S. ein neutrales Öl; letzteres hat Kp.₁₅. 915° und wurde nicht näher untersucht. Der Benzylester der Carbäthoxyhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NHO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, ist ein dickes, farbloses Öl, Kp.₁₁. 171—172°, fast unl. in W., ll. in A. u. Ä., l. in Alkalien, und wird durch S. unverändert gefällt. Das Kaliumsalz ist ein in Ä. unl., weißes, krystallinisches Pulver, das bei 260° noch nicht schm. Das Natriumsalz wird aus der alkoh. Lsg. durch Ä. nicht gefällt. Durch konz. Salzsäure wird der Ester in α -Benzylhydroxylaminhydrochlorid verwandelt, welches mit Kaliumcyanat das bei 138° schm. Harnstoffderivat, $CO(NH)NH \cdot O \cdot C_6H_5$, giebt. Aus Benzoylchlorid und dem Kaliumsalz der Carbäthoxyhydroxams. entsteht der Benzylester der Carbäthoxyhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, weiche, faserige Krystalle, F. 38 bis 39°, unter vermindertem Druck unter Zers. flüchtig, ll. in Ä., A. und Lg., fast unl. in W., wird durch Alkalien verseift. Das Natriumsalz des Esters giebt mit Benzoylchlorid in äth. Suspension ein Dibenzoylester der Carbäthoxyhydroxamsäure $C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ oder $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, durchsichtige Prismen, F. 72—73°, wl. in w. Lg., ll. in Ä. u. A. (Amer. Chem. J. 20. 1 bis 51. Januar.)

BODLÄNDER.

Julius B. Cohen und Harry T. Calvert, *Die Bildung von Monomethylanilin aus Dimethylanilin*. Bei der Behandlung von Dimethylanilin mit Phenylnitrocarbinol erfolgt eine heftige Rk. unter B. von Nitrosomethylanilin. Gleichzeitig findet Entwicklung von Stickstoff und B. von Benzylalkohol u. Benzaldehyd statt. Da Phenylnitrocarbinol beim Stehen leicht nitrose Dämpfe entwickelt und in manchen Fällen wie salpetrige S. reagiert, schien es möglich, daß eine ähnliche Rk. bei der Einw. von Stickstofftrioxyd auf Dimethylanilin erfolgen würde. Indessen ist die Rk. ganz verschieden von der des Phenylnitrocarbinols oder der salpetrigen S.; sie wird in einer späteren Mitteilung behandelt werden. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 187. 10. [20/1.*].)

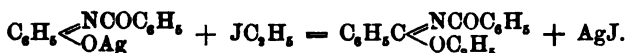
BODLÄNDER.

William J. Comstock, *Notiz über Doppelsalze der Anilide mit Kupferchlorür und Kupferbromür*. In einer h. Mischung von 1 Vol. Eg., 1 Vol. konz. Salzs. und 2 Vol. W. werden Acetanilid u. Cuprochlorid gel. und die Mischung wird abgekühlt. Es scheiden sich farblose Krystalle der Verbindung $(C_6H_5NH \cdot COCH_3)_2 \cdot HCl \cdot CuCl$ aus, die aus A., Methylalkohol oder Aceton schöne lange Prismen geben. Die Verb. l. sich in A. unter Abscheidung von etwas Kupferchlorür, l. sich aber klar auf, wenn die Fl. etwas Salzs. enthält. F. unscharf unter Zers. 140—170°. Aus Acetanilid, Kupferbromür und Bromwasserstoff in alkoh. Lsg. erhält man das Acetaniliddoppelsalz, $(C_6H_5NHCOCH_3)_2 \cdot HCl \cdot CuBr$, in langen, farblosen Prismen, die sich nur bei Ggw. überschüssiger freier Bromwasserstoffs. in A., Methylalkohol oder Aceton unzers. l.; F. unscharf unter Zers. 170—195°. Das *p*-Bromacetaniliddoppelsalz, $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2 \cdot HBr \cdot CuBr$, bildet lange, farblose Prismen. Das Formanilid giebt mit Kupferbromür in einem Gemisch von Bromwasserstoff und Ameisens. ein schön krystallisierendes Doppelsalz, das aber, weil es sich schnell unter B. des Anilindoppelsalzes zers., nicht isoliert werden konnte. Etwas beständiger ist das Form-*p*-toluid-doppelsalz der Formel $[C_6H_4(CH_3)NHCHO]_2 \cdot HBr \cdot 2CuBr$, farblose, flache Prismen. Das Salz entsteht bei Auflösung von 3 g Form-*p*-toluid in 12 ccm Ameisens., D. 1,20, und Zusatz zu einer Lsg. von 3 g Kupferbromür in 24 ccm verd. Bromwasserstoffs. (1:1). (Amer. Chem. J. 20. 77—79. Januar.)

BODLÄNDER.

H. L. Wheeler, P. T. Walden und H. F. Metcalf, *Über Acylimidoester*.

Zweite Mitteilung. (Vgl. WHEELER und WALDEN, Amer. Chem. J. 19. 129; C. 97. I. 589.) Die Acylimidoester können außer aus Imidoalkylbenzoaten u. Säurechloriden auch aus Silbersalzen der Diacylamide u. Jodalkylen dargestellt werden, z. B.:



Die Prodd. sind von den Stickstoffalkylverb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$ aus Äthylbenzamid verschieden. Mit W. reagieren die Acylimidoester in Ggw. von SS. entweder unter Abspaltung von A. (Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Carbäthoxyl- und Benzoylbenzimidooester) oder unter Abspaltung von Benzamid (Benzoylphenylacetimidooäthylester u. diejenigen Imidoester, welche die Acylgruppe $(\text{COCO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)$ enthalten). Mit Benzoylchlorid reagiert Benzoylbenzimidooäthylester unter Abspaltung von Äthylchlorid u. B. von Tribenzamid. Bei der Behandlung von Acylimidoestern mit Ammoniak entstehen Acylamidine.

Benzimidomethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$, wurde nach BUSHONG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2063) dargestellt, Kp_{12} . 96°. Das Pikrat $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ bildet einen schweren, citronengelben Nd. oder dicke Prismen, F. 163°. 2 Moleküle Benzoylchlorid geben mit einem Molekül Imidoester in äth. Lsg. den *Benzoylbenzimidomethylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:(\text{NCOCC}_6\text{H}_5)\text{OCH}_3$, Kp_{12} . 210–212°. In alkoh. Lsg. bewirkt ein Tropfen Salzs. Abscheidung von Dibenzamid. Beim Kochen des Imidoesters mit Chlorkohlensäureester in äth. Lsg. entsteht Benzamid und *Carbäthoxybenzimidomethylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCH}_3):\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ein farbloses Öl, Kp_{14} . 155°. Bei Behandlung des Körpers mit k. verd. Salzs. entsteht *Benzoylurethan*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{NH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, F. 110–111°.

Fügt man Chloroxalsäureester langsam zu einer Lsg. von Benzimidomethylester in Ä., so entsteht *Äthyloxalylbenzimidomethylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCH}_3):\text{NCOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Kp_{14} . 192°, giebt an der Luft oder beim Kochen mit W. Benzoësäureester und Oxamethan.

Der nach BUSHONG dargestellte *Benzimidooäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{NH}$, hat Kp_{15} . 101–102° u. giebt mit Merkurichlorid das Benzimidooäthylestermerkurichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOHgCl}$, farblose Nadeln. Der früher beschriebene *Acetylbenzimidooäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{NCOCH}_3$, hat Kp_{17} . 156° (nicht 151°). Er giebt mit Benzoylchlorid bei 100–120° Tribenzamid. Analog der Acetylverb. wurde der *Propionylbenzimidooäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{NCOCC}_2\text{H}_5$, Kp_{17} . 161–162°, dargestellt. Er giebt in äth. Lsg. mit Salzs. *Propionylbenzamid*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCOC}_6\text{H}_5$, Nadeln oder Prismen, F. 98°. Der aus Butyrylchlorid und Benzimidooäthylester dargestellte *Normalbutyrylbenzimidooäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{NCOCC}_2\text{H}_5$, hat Kp_{16} . 187° und giebt in äth. Lsg. mit konz. Salzs. *Normalbutyrylbenzamid*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$, farblose Prismen, F. 104–105°.

Benzoylbenzimidooäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{NCOCC}_6\text{H}_5$, wurde durch Kochen des Silbersalzes in Ä. mit Jodäthyl dargestellt, raufenförmige Krystalle, F. 65°. Die Verb. giebt mit Schwefel. Dibenzamid, durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 130 bis 150° *Tribenzamid*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{N}$, F. 202°. Durch Behandlung des Natriumsalzes von Äthylbenzamid in Toluol mit Benzoësäureanhydrid entsteht *Äthylidibenzamid*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NC}_2\text{H}_5$, farblose Prismen, F. 101–102°, Benzimidooäthylester reagiert in Ä. heftig mit Chloroxalsäureester unter B. von *Äthyloxalylbenzimidooäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{NCOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Kp_{11} . 190–195°, zers. sich leicht in Oxamethan u. Benzoësäureester. Der *Benzimidonormalpropylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3):\text{NH}$, ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl, Kp_{12} . 115,5°, Kp_{78} . 232°, giebt ein bei 125° schm. und Äthylchlorid und Benzamid abspaltendes Hydrochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOHCl}$, und ein in citronengelben Prismen krystallisierendes, bei 261° unter Zers. schm. Pikrat. Der

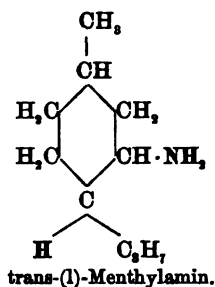
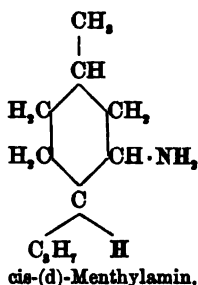
Imidoester giebt mit Acetylchlorid in Ä. den *Acetylbenzimidonormalpropylester*, $C_6H_5C(OC_2H_5CH_2CH_3):NCOCH_3$, Kp_{15} . 153°, welcher bei Behandlung mit SS. oder an der Luft Acetbenzamid abspaltet. *Benzoylbenzimidonormalpropylester* ist ein Öl, Kp_{17} . 231–232,5°, und giebt mit verd. Salzs. Dibenzamid. *Benzimidoisobutylester*, $C_6H_5C(OC_4H_9):NH$, wird aus dem salzsauren Salz durch eiskalte 10%ige Natronlauge abgeschieden und kann ohne Zers. bei gewöhnlichem Druck destilliert werden, Kp_{16} . 117,5–120°, Kp_{760} . 248–250°. Der *Benzoylbenzimidoisobutylester*, $C_6H_5C(OC_4H_9):NCOC_6H_5$, hat F. 54,5°, Kp_{16} . 228–235°. *Phenylacetimidomethylester*, $C_6H_5CH_2C(OC_2H_5):NH$, ist ein angenehm riechendes Öl, Kp_{16} . 114,5–115°. *Phenylacetimidoäthylester*, $C_6H_5CH_2C(OC_2H_5):NH$, hat Kp_{15} . 116°. *Benzoylphenylacetimidomethylester*, $C_6H_5CH_2C(OC_2H_5):NCOC_6H_5$, ist ein Öl, Kp_{16} . 215–216°. Die Verb. zersetzt sich leicht in Benzamid und Phenyläthylacetat. (Amer. Chem. J. 20. 64–76. Januar. New-Haven.)

BODLÄNDER.

J. T. Hewitt und F. G. Pope, *Derivate von Bromtolylhydrazin*. Das Hydrazin wurde aus der Amidverb. nach der Methode von V. MEYER und LECCO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2976. [1886]) dargestellt mit der Modifikation, daß die Leg. des Diazoniumsalzes in die Zinnchloridlösung gegossen wurde. Es werden das freie Hydrazin und mehrere Salze und Derivate beschrieben. *Bromtolylhydrazin*, $C_6H_5Br(CH_2)_3N_2H_4$ 1 : 3 : 6, farblose Nadeln, F. 91°; das salzsaure Salz, $C_6H_5Br(CH_2)_3N_2H_4 \cdot HCl$, farblose Nadeln, F. 190°, das Nitrat, $C_6H_5Br \cdot N_2H_4 \cdot HNO_3$, farblose Tafeln, F. 154°, das Sulfat, $(C_6H_5Br \cdot N_2H_4)_2H_2SO_4$, farblose Nadeln, F. 201°, das Oxalat, $(C_6H_5Br \cdot N_2H_4)_2H_2C_2O_4$, kleine farblose Prismen, F. ca. 150°. *Acetyl-bromtolylhydrazin*, $C_6H_5Br \cdot NH \cdot NH \cdot COCH_3$, farblose Prismen, F. 124°. *Bromtolylsemicarbazid*, $C_6H_5Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, kleine farblose Krystalle, F. 163°. *Bromtolylallylthiosemicarbazid*, $C_6H_5Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_7$, farblose Prismen, F. 136,5°. *Bromtolylphenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, kleine, oft radial gruppierte Prismen, F. 142°; die frisch dargestellte Substanz hat gewöhnlich einen niedrigeren F., und dies ist vielleicht ähnlich, wie in dem von MARCKWALD am Diphenylthiosemicarbazid beobachteten Falle auf Isomerie zurückzuführen. *Furfuraldehydbromtolylhydrazon*, $C_6H_5O \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5Br$, Nadeln, F. 87°. *Benzaldehydbromtolylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5Br$, rhombische Tafeln, F. 84°. *Salicylaldehydbromtolylhydrazon*, $C_6H_4(OH) \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5Br$, Nadeln, F. 109°. Ferner wurden die folgenden *Bromtolylhydrazone* dargestellt: von *Brenztraubensäure*, $C_6H_5Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3)CO_2H$, gelbe Krystalle, F. 175°, von *Brenztraubensäureäthyläther*, $C_6H_5Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3)CO_2C_2H_5$, Nadeln, F. 84–85°, des Kalium-, Ammonium- und Bleisalzes der Brenztraubens., $C_6H_5Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3)CO_2K \cdot 3H_2O$, l. in h., wl. in k. W., $C_6H_5Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3)CO_2NH_4$, l. in h., wl. in k. W. u. $[C_6H_5Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3)CO_2]_2Pb$, hellgelber Nd. Bei der Erhitzung des Kalium- oder Bleisalzes entstehen Kalium- oder Bleibromid und basische, saure und phenolartige Prodd., die noch näher untersucht werden sollen. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 187. 7–8. [20/1.*])

BODLÄNDER.

O. Wallach, *Über cis- und trans-Isomerie in der Mentholreihe*. (Nach Vers. gemeinsam mit O. T. Werner) Die Isomerie des durch Reduktion von l-Menthonoxim entstehenden l-Menthylamins mit dem aus Menthon und Ammoniumformiat entstehenden d-Menthylamin scheint auf cis-trans-Isomerie zu beruhen. Aus l-Menthylamin entsteht nämlich bei Einw. von salpetriger S. ziemlich glatt festes, gewöhnliches l-Menthol, während d-Menthylamin fast ausschließlich Menthon giebt. Folgende Formelbilder legen es klar, warum aus dem durch Ersatz der NH_2 -Gruppe durch OH entstehenden cis-Menthol leichter Menthon entsteht, als aus dem entsprechenden trans-Menthol:



Die beiden Basen lassen sich bei Einw. von CH_3J in *l*-Methylammoniumjodid, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$, F. 190°, und in *d*-Methylammoniumjodid, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$, F. 160 bis 161°, verwandeln. Die aus diesen Jodiden mit feuchtem Silberoxyd darstellbaren Ammoniumbasen, welche sll. in W. und zerfließlich sind, zers. bei der Dest. nach der Gleichung:



in Menthen und Trimethylamin. Das *Menthen* aus *l*-Menthylamin hat D. 0,811, $[\alpha]_D = +89,307^\circ$, $n_D = 1,45209$, unterscheidet sich von dem aus der Ammoniumbase des d-Menthylamins und dem aus d-Menthylamin und Na-Nitrit gewonnenen *Menthen* dadurch, daß es kein festes Nitrosochlorid giebt.

Durch Einführung des Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- u. i-Butylradikals in Menthylamin entstehen sekundäre Amine, deren Nitrosoverbb. folgende Eigenschaften haben:

	(Aus l-Menthylamin)	F.	Kp. ₁₀ .
Menthylmethylnitrosamin	$\text{C}_{10}\text{H}_{18} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{NO} \end{array}$	flüssig	145—146°
Menthyläthylnitrosamin	$\text{C}_{10}\text{H}_{18} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{NO} \end{array}$	52—53°	153—156°
Menthyl-n-propylnitrosamin . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_{18} \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{NO} \end{array}$	flüssig	159—161°
Menthylisobutylnitrosamin . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_{18} \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{NO} \end{array}$	52—53°	160—161°

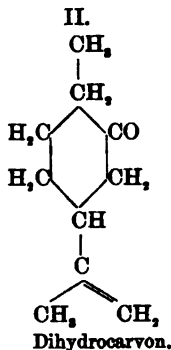
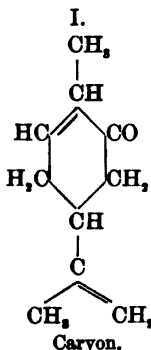
Die Nitrosoamine mit ungeradem Kohlenstoffgehalt sind also flüssig, die mit geradem Kohlenstoffgehalt fest. *Formyl-d-menthylamin* wird beim Kochen mit HCl sehr leicht gespalten, während Acetyl-d-menthylamin erst bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. HCl auf 170° zers. wird. — Die Carbamide und Phenylcarbamide der beiden Basen haben folgende FF.: *l*-Menthylcarbamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NH} \cdot \text{CONH}_2$, F. 134—136°. — *d*-Menthylcarbamid, F. 155—156°. — *l*-Menthylphenylcarbamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 140—141°. — *d*-Menthylphenylcarbamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 177—178°. — Die beiden freien Basen haben folgende Eigenschaften: *l*-Menthylamin, Kp. 209—210°, D. 0,860, $n_D = 1,46058$. *d*-Menthylamin, Kp. 207—208°, D. 0,857, $n_D = 1,45940$. (Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1897. 304—6. 2/2. [27/11.* 1897.] Göttingen. Univ.-Lab.; Sep. v. Vf.) Hesse.

O. Wallach, Über Ketone $C_{10}H_{16}O$ aus Terpinennitrit. (Nach Verss. gemeinsam mit **H. Laufer**.) Bei der Reduktion von Terpinennitrit entsteht neben basischen Prodd. unter Anderem *Cymol* und ein *Keton*, $C_{10}H_{16}O$, carvonähnlich riechendes Öl, Kp. 213 bis 220°. — *Ketonoxim*, $C_{10}H_{16} \cdot NOH$, F. 83–84°, giebt bei der Reduktion eine *Base*, $C_{10}H_{17}NH_2$, Kp. 209–210°, D. 0,8725, $n_D = 1,4717$, deren *Carbamid*, $C_{10}H_{17}NH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 171° hat, und deren *Acetylverbindung* bei 68° schm. Wird die Base mit Na-Nitrit umgesetzt, so entsteht ein A., welcher bei der Oxydation ein Keton, $C_{10}H_{16}O$ liefert, dessen *Oxim* F. 96–98° hat. Dieses Keton $C_{10}H_{16}O$ ist mit dem direkt aus Terpinennitrit erhaltenen Keton $C_{10}H_{16}O$ nicht identisch. Beide Ketone konnten bis jetzt nicht mit einem bekannten Keton $C_{10}H_{16}O$ identifiziert werden. (Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1897. 306–7. 2/2. [27/11.* 1897.] Göttingen. Univ.-Lab.; Sep. vom Vf.) HESSE.

O. Wallach, Über Reduktionsprodukte des Carvons und Eucarvons. (Nach Versuchen gemeinsam mit **Löhr**.) Bei der Reduktion von Carvon mit Zn und NaOH entsteht ein Diketon, das α -Dicarvelon, $C_{20}H_{30}O_2$, welches bei Einw. von HBr und Wiederabspaltung desselben β -Dicarvelon, $C_{20}H_{30}O_2$, liefert. Bei Einw. von konz. H_2SO_4 gehen beide Modifikationen in eine dritte isomere Modifikation, das γ -Dicarvelon, über. Diese Diketone sind optisch aktiv, können aus d- und l-Carvon gewonnen werden, und geben die aus den zwei aktiven Carvonon dargestellten aktiven Verbb. durch Kombination die racemischen, inaktiven Dicarvelone. Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Eigenschaften dieser neun isomeren Dicarvelone:

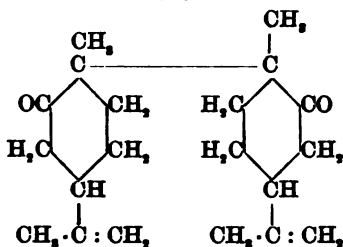
		Aus		
		d-Carvon	l-Carvon	i-Carvon
α -Dicarvelon	F.	148°	148°	120°
	$[\alpha]_D$	–73,92°	+73,28°	0
β -Dicarvelon	F.	206–207°	206–207°	168°
	$[\alpha]_D$	+79,18°	+82,66°	0
γ -Dicarvelon	F.	126°	126°	112°
	$[\alpha]_D$	–213,4°	+236,8°	0

Aus der Tabelle ergibt sich, daß alle inaktiven Verbb. niedriger schm., als die aktiven Verbb. Auch findet bei dem Übergang in die verschiedenen isomeren Modifikationen mehrfacher Wechsel der Drehungsrichtung statt. Das α -Dicarvelon giebt in der Kälte mit Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. momentan ein unl. Hydrason; die β -Verb. giebt erst nach $\frac{1}{2}$ –1 Stde. ein Hydrason. Die Lsg. der γ -Verb. giebt

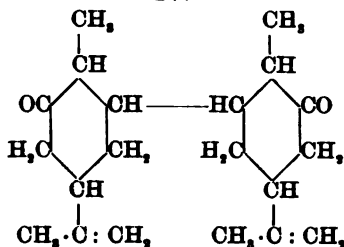


keinen Nd. Die α - u. β -Verbb. sind also Diketone, die Konstitution der γ -Verbb. ist noch nicht festgestellt worden. — Vf. vergleicht nun die vorstehenden Verbb. mit den durch Reduktion von Carvonhydrochlorid oder von Eucarvon entstehenden Prodd. Bei der letzteren Reduktion entstehen krystallinische Prodd. in reichlicherer Menge, als bei der Reduktion von Carvon. Doch das kryst. Reduktionsprod. ist ein schwer zu trennendes Gemenge. — Was die Entstehung der Dicarvelone bei der Reduktion des Carvons anbetrifft, so können bei Annahme der bevorzugten (noch nicht sicher bewiesenen) Formeln I. u. II. für Carvon und Dihydrocarvon, für α -Dicarvelon nur die Formeln III. und IV. in Betracht kommen. Letztere ist die wahrscheinlichere. Die α - und β -Dicarvelone entstehen dann in der Weise, daß bei Einw. von HBr u. H_2SO_4 eine Verschiebung der in der Seitenkette befindlichen Doppelbindung und B. einer semicyklischen oder einer im Ring befindlichen Doppelbindung stattfindet. Bei dieser Annahme ist es schwer erklärbar, warum die Reduktionsprodd. von Hydrochlorcarvon und Eucarvon eine so komplizierte Zus. zeigen, ein Beweis, daß die Beziehungen zwischen Carvon und Eucarvon nicht einfach sind.

III.



IV.



Die Ggw. der Gruppe $CH_2CO\cdot$ im Eucarvon ist durch Darst. der Benzylidenverb., F. 112—113°, bewiesen worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1600; C. 96. II. 246). Neben dieser Verb. entsteht bei dieser Rk. noch eine Verbindung $C_{14}H_{14}O_2$, weiße Blättchen, F. 193—194°. Man könnte annehmen, daß sich erst Benzoin bildet, welches dann der Gleichung:

$C_{10}H_{14}O + C_6H_5CO\cdot CH(OH)C_6H_5 = H_2O + C_{10}H_{12}O : C(C_6H_5)CH(OH)C_6H_5$
mit Eucarvon kondensiert würde. Doch entsteht bei der Einw. von fertig gebildetem Benzoin auf Eucarvon diese Verb. nicht.

Zur Identifizierung des Dihydrocarvylamins u. des Dihydroeucarvylamins wurden noch folgende Verbb. dargestellt: *d*-Dihydrocarvylaminincarbamid, $C_{10}H_{17}NH\cdot CO\cdot NH_2$, F. 184—186°. — *l*-Dihydrocarvylaminincarbamid, $C_{10}H_{17}NH\cdot CO\cdot NH_2$, F. 184—186°. — *i*-Dihydrocarvylaminincarbamid, $C_{10}H_{17}NH\cdot CO\cdot NH_2$, F. 178—180°. — Dihydroeucarvylaminincarbamid, $C_{10}H_{17}NH\cdot CO\cdot NH_2$, F. 122—126°. — *d*-Dihydrocarvylaminphenylcarbamid, $C_{10}H_{17}NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, F. 192—193°. — *l*-Dihydrocarvylaminphenylcarbamid, $C_{10}H_{17}NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, F. 192—193°. — *i*-Dihydrocarvylaminphenylcarbamid, $C_{10}H_{17}NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, F. 142°. — Dihydroeucarvylaminphenylcarbamid, $C_{10}H_{17}NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, F. 142°. — *d*-Dihydrocarvylaminthiophenylcarbamid, $C_{10}H_{17}NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, F. 125—126°. — *l*-Dihydrocarvylaminthiophenylcarbamid, $C_{10}H_{17}NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, F. 125—126°. — *i*-Dihydrocarvylaminthiophenylcarbamid, $C_{10}H_{17}NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, F. 120° (nicht glatt). — Dihydroeucarvylaminthiophenylcarbamid, $C_{10}H_{17}NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, F. 144—145°. (Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1897. 307—11. 2/2. [27/11.* 1897.] Göttingen. Univ.-Lab.; Sep. vom Vf.)

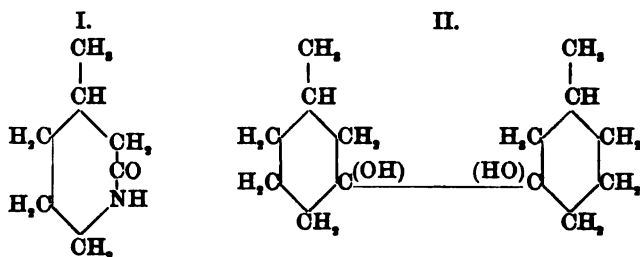
HESSE.

O. Wallach, Über einen neuen isomeren Campher aus Pinen. (Nach Vers. gemeinsam mit Smythe.) Bei der Reduktion von Nitrosopinen, $C_{10}H_{15}NO$, mit Zn

und Eg. entsteht Pinyllamin, welches durch Einw. von Na-Nitrit in einen A. verwandelt wird, welcher bei der Oxydation *Pinocarvon* liefert. — *Pinocarvonsemicarbazon*, F. 204°. — Neben Pinyllamin bildet sich bei der Reduktion von Nitrosopinen ein Keton: das *Pinocamphon*, $C_{10}H_{16}O$, terpeninartig, dem Pinocarvon ähnlich riechendes Öl, Kp. 211–213°, D. 0,959, $n_D^{21} = 1,47274$. — *Pinocamphonsemicarbazon*, F. 199–200°. — *Pinocamphonoxim*, $C_{10}H_{16}NOH$, F. 86–87°. — Bei der Reduktion des Pinocamphons mit Na und A. wird *Pinocampeol*, $C_{10}H_{17}OH$, zähe Fl., erhalten, im Geruch gleichzeitig an Terpeneol und Terpeninöl erinnernd, Kp. 218 bis 219°, D. 0,9655, $n_D^{20} = 1,48612$, verliert beim Erhitzen mit Chlorzink W. unter B. von Cymol. — *Pinocampeolurethan*, $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Pinocampeol u. Carbanil gewonnen, F. 98°. — Bei der Reduktion von *Nitrosopinenbromid* entsteht ein Keton, welches anscheinend mit inaktivem Dihydrocarvon identisch ist. (Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1897. 311–12. 2/2. [27/11.* 1897.] Göttingen. Univ.-Lab.; Sep. vom Vf.)
Hesse.

O. Wallach, *Über Pulegensäure*. Beim Kochen von Hydrochlorpulegensäuremethylester, welcher durch Einw. von HCl auf eine methylalkoh. Lag. von Pulegensäure gewonnen wird, mit alkoh. KOH entsteht der sehr schwer verseifbare Pulegensäuremethylester, $C_9H_{11}CO_2CH_3$, und ein Gemenge der K-Salze einer *isomeren Pulegensäure* und einer *Oxysäure*. Das Gemisch der beiden SS. hat Kp. 125–149°. Bei Einw. von Sodalg. wird ein Teil gel., der Rückstand ist ein *Lakton*, $C_{10}H_{16}O_2$, Kp.₁₆. 125–127°. — Aus der Sodablösung wird beim Ansäuern die *β-Pulegensäure*, Kp.₁₆. 145–147°, Kp. 256–260°, erhalten. — *β-Pulegensäureamid*, $C_{10}H_{15}ONH_2$, F. 152°. — Mit Natriumhypobromit giebt die Pulegensäure ein gebromtes Lakton, welches beim Kochen mit alkoh. KOH ein Salz einer Oxysäure liefert, aus welchem beim Ansäuern ein *Lakton*, $C_{10}H_{14}O_2$, F. 44–45°, Kp. 265–268°, erhalten wird. Dieses Lakton ist gesättigt. Dasselbe Lakton entsteht auch aus dem gesättigten Oxyllakton, $C_{10}H_{16}O_2$, dem Oxydationsprod. der Pulegensäure mit $KMnO_4$. — Die früher beschriebene (Liebig's Ann. 286. 126; C. 95. II. 117), durch Umsetzung des i-Carvontribromids mit alkoh. NH_3 entstehende *Verbindung* $C_{10}H_{14}O_2$ ist ebenfalls ein Lakton. (Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1897. 313–14. 2/2. [27/11.* 1897.] Göttingen. Univ.-Lab. Sep. vom Vf.)
Hesse.

O. Wallach, *Über neue Verbindungen aus Methylhexanon*. (Nach Vers. gemeinsam mit Böcker und Tams) Bei Einw. von PCl_5 auf *Methylhexanonoxim* entstehen zwei isomere, vom Ausgangsmaterial verschiedene Substanzen. Die *α-Verbindung*, $C_7H_{13}ON$, hat F. 103°, Kp.₁₄. 154–155°. — Die *β-Verbindung* (Formel I. ?) hat F. 65–66°, Kp.₁₄. 154–155°. Die Verb. drehen links. Die *β-Verb.* zeigt basische



Natur, verbindet sich mit SS. zu Salzen, giebt bei Einw. von salpetriger S. eine ölige S. von unangenehmem Fettgeruch, wahrscheinlich Heptylensäure. Das Methylhexanonoxim hat sich anscheinend also zu einer Verb. der Formel I. umgelagert, welche unter Ringöffnung sich in das Amid einer ungesättigten Fettsäure umwandelt.

Bei der Reduktion des *Methylhexanons* in äth. Lsg. mit Na bildet sich neben Methylhexanol noch eine krystallinische Verb., das *Pinakon des Methylhexanons* (II.), F. 74°, verliert beim Erwärmen oder bei Einw. von Essigsäureanhydrid W. Das wasserfreie Prod. hat F. 101—102°. (Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1897. 314—16. 2/2. [27/11.* 1897.] Göttingen. Univ.-Lab. Sep. vom Vf.) HESSE.

O. Wallach, *Über Fenchonderivate*. Reine *Fenchocarbonsäure*, aus verd. Essigs. in dicken Prismen krystallisierend, hat F. 141° (geringe Verunreinigungen beeinflussen den F. stark), Kp_{11} . 175°, $sll.$ in A. u. Ä., $wl.$ in PAe. u. W. — Ag-Salz, $C_{11}H_{17}O_2Ag$, lichtbeständig, $swl.$ in W. — Pb-Salz, $(C_{11}H_{17}O_2)_2Pb$, kann durch Lösen in trockenem Ä. und Verdunsten der Lsg. gereinigt werden, giebt beim Überhitzen das Keton $C_{11}H_{16}O_2$. — *i-Fenchocarbonsäure*, ein Gemenge gleicher Teile der Carbonsä. aus *d*- und *l*-Fenchon, hat F. 91—92°. (Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1897. 316—17. 2/2. [27/11.* 1897.] Göttingen. Univ.-Lab. Sep. vom Vf.) HESSE.

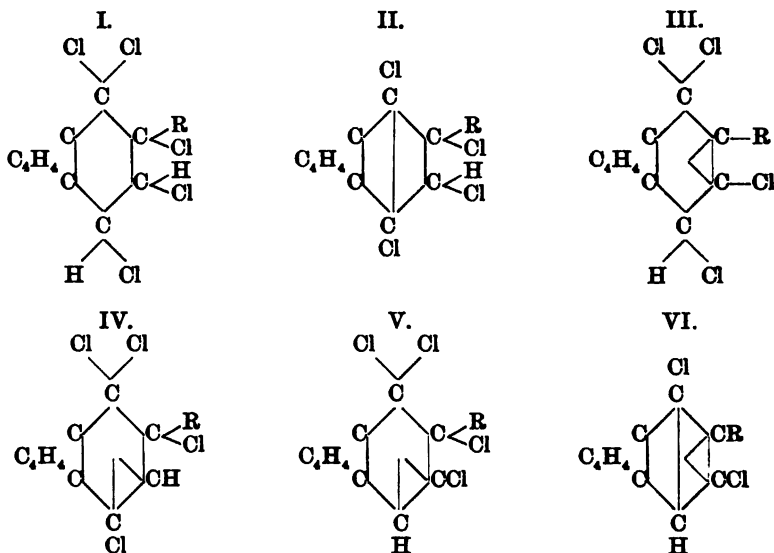
John Addyman Gardner u. George Bertram Cockburn, *Unterss. über die Terpene. I. Über die Oxydation des Fenchens*. Zur Darst. von Fenchon wurde Fenchon, $Kp.$ 191—192°, F. 6°, $[\alpha]_D +61^\circ 58'$, unter Anwendung von Amylalkohol u. Natrium zu *Fenchylalkohol* reduziert; dieser bildet harte, weisse Krystalle, F. 45°, $[\alpha]_D -13^\circ 38'$. Der Fenchylalkohol wurde durch Phosphorpentachlorid in Fenchylchlorid und dieses durch Verseifung mit Anilin in *Fenchon* verwandelt. Die Hauptmenge des so erhaltenen Fenchens destillierte zwischen 150—156°, also einige Grade niedriger als das Prod. von WALLACH. Eine bei 152—154° $sd.$ Fraktion hat die der Formel $C_{10}H_{16}$ zukommende Zus. D^{15} war 0,8667 u. $[\alpha]_D$ in reinem Zustande $-6^\circ 46'$. WALLACH's KW-stoff war inaktiv und hatte D^{20} 0,864. Bei der Einw. von Fenchylchlorid auf Anilin erhielten die Vff. ein schwarzes, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl, das beim Stehen nicht erstarrte und Kp_{12} . 171—173° besitzt. Es ist hellgelb, dick und wird an der Luft schwarz. Es hat die der Formel $C_{10}H_{17}NHC_6H_5$ entsprechende Zus. u. giebt mit Acetylchlorid ein dickes, zähes Öl der Zus. $C_{10}H_{17}N(C_2H_5)COCH_3$.

Fenchon wurde durch Erhitzung auf dem Wasserbade mit Salpeters. (1 : 1) oxydiert. Nach beendeter Oxydation wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei etwas Essigs. überging. Der stark eingedampfte Rückstand schied beim Stehen Krystalle von *Cis-Camphopyrsäure* aus, nach deren Entfernung die ölige Mutterlauge im Vakuum destilliert wurde. Es destillierte ein saures Öl, das durch Natriumcarbonat beseitigt wurde, und ein neutraler, fester Körper, der aus A. umkrystallisiert wurde. Der feste Körper ist Camphopyrsäureanhydrid, F. 78°. Im ganzen wurden etwa 20% Camphopyrs. erhalten.

Terpentinhydrochlorid wurde auf dem Wasserbade mit Salpeters. (2 S. : 1 W.) erhitzt. Die Oxydation erfolgte sehr langsam, und erst nach zehn Tagen war die Hauptmenge des Hydrochlorids verschwunden. Die Hauptmenge der S. wurde dann abdestilliert, wobei ziemlich viel Essigs. überging. Der Rückstand wurde bis zur völligen Trockenheit eingedampft, in Ä. gel., und die äth. Lsg. wurde mit Natriumcarbonat extrahiert. Die hierdurch ausgezogenen SS. wurden als Bleisalze gefällt, die dann durch Schwefels. zers. und mit Ä. ausgezogen wurden. Bei der Verdunstung des Ä. blieb ein Öl, welches beim Stehen Krystalle von *Camphersäure* absetzte; die gereinigte S. hat F. 202—203°, ihr Anhydrid F. 217°. Die Mutterlauge der Krystalle, ein Öl, wurde im Vakuum destilliert. Es ging zwischen 120 und 130° ein Öl über, eine kleinere Menge bei 130—150° und ziemlich viel bei 180—200°. Diese Fraktion erstarrte beim Stehen; sie wurde durch Sublimation und Krystallisation aus A. gereinigt u. erwies sich als *Camphopyrsäureanhydrid*, F. 178°. Aus 300 g salzsaurem Terpentin wurden 18 g Camphersäure und 8—9 g Camphopyrsäureanhydrid erhalten; Camphoyls. konnte nicht entdeckt werden. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 187. 8—9. [20/1.*]) BODLÄNDER.

Ad. Claus und O. Jäck, Über Chlor- und Bromderivate des β -Naphtylamins.
 Beim Bromieren von β -Naphtylaminsulfat in Schwefels. von 80% bildet sich *1,6-Dibrom-2-amidonaphthalin*, und zwar treten beide Bromatome zu gleicher Zeit ein, denn weder läßt sich im Anfang der Rk. Monobromnaphtylamin nachweisen, noch wird 1-Brom-2-amidonaphthalin unter diesen Bedingungen weiter bromiert oder auch chloriert. Chlor liefert unter gleichen Bedingungen aus β -Naphtylamin *5,8-Dichlor-2-amidonaphthalin*. β -Acetnaphthalid wird in Eg.- oder Chlf.-Leg. durch Brom in *1,6-Dibrom-2-amidonaphthalin* übergeführt (die Bromatome treten aber successive ein); durch Chlor entsteht nur *1-Chlor-2-acetamidonaphthalin*, das überschüssiges Chlor zu einem Tetrachloradditionsprod. addiert (vgl. CLAUS und PHILIPSON, J. pr. Chem. [2] 43. 58; C. 91. I. 411). — *5,8-Dichlor-2-amidonaphthalin* geht durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür in *2,5,8-Trichlornaphthalin*, $C_{10}H_5Cl_3$, über; farblose, glänzende Nadeln; F. 69°; sublimierbar (vgl. C. 90. I. 646).

1-Chlor-2-acetnaphthaliditetrachlorid, F. 140–145° unter Zers., wird in Chlf.-Leg. bei 0° aus 1-Chlor-2-acetnaphthalid fast quantitativ gewonnen. Da es durch A. verharzt, müssen zur Salzsäureabspaltung wss. Alkalien verwendet werden. Überschüssige verd. Natronlauge führt in der Hitze fast die ganze Menge in eine rote Leg. über, aus der Salzs. eine gelbe Verbindung, $C_8H_5ClO_2$ (? wahrscheinlich ein Indenderivat), abscheidet. Sublimiert bei 100° in gelben Nadeln; bräunt sich bei 120°; ist in den meisten Lösungsmitteln swl.; l. in Naphthalin; ll. in Alkalien. Natriumsalz, blutrote Nadeln; ll. in W. Bariumsalz, kupferfarbige Nadeln; wl. in W. (Wird weiter untersucht.) — Aus dem Tetrachlorid (I.) können durch Abspaltung von 1 HCl theoretisch vier *Dichlor-8-acetnaphthaliddichloride* (II.–V.) entstehen ($R = -NH \cdot CO \cdot CH_3$):



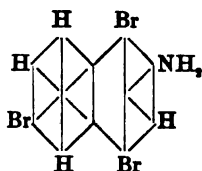
Von diesen können II. und III. direkt, IV. und V. nur unter tiefgehender Zers. ein zweites Molekül HCl abspalten; II. und III. müssen dasselbe 1,3,4-Trichlor-2-acetnaphthalid (VI.) liefern. Es wurden drei Dichloride (A, B, C) gewonnen; ihre Formel steht noch nicht fest, es gehören aber A und C zu der ersten Gruppe (HCl abspaltbar), B zur zweiten. A und wenig B entstehen bei 60–65°, B und C bei ca. 80°; sie werden durch PAe. von unangegriffenem Tetrachlorid befreit und durch Ä. und A. getrennt. — *Dichlor-2-acetnaphthaliddichlorid* A. Farblose Täfelchen aus Ä.;

F. 99—100°; II. in Ä.; an der Luft sehr zers. Liefert leicht 1,3,4-Trichlor-2-acet-naphtalid. — B. Wasserhelle, monokline (?) Pyramiden aus A.; F. 145° unter Zers.; unl. in Ä. und PAe. Ziemlich beständig, verschmiert, aber auch bei längerem Aufbewahren; giebt kein Trichloracetnaphtalid. — C. Aggregate von prismatischen Krystallen aus A.; F. 163°. Die Beständigkeit liegt zwischen der von A u. B; bei der Zers. entsteht Trichloracetnaphtalid.

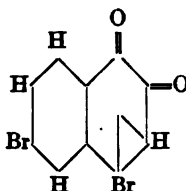
1,3,4-Trichlor-2-acetnaphtalid (s. o. Formel VI.), $C_{10}H_5Cl_3NO$; B. aus den Dichloracetnaphtaliddichloriden A und C oder aus dem 1-Chloracetnaphtalidetrachlorid direkt durch 2 Mol. NaOH bei 100°. Farblose, glänzende Nadelchen; F. 220°; wl. in k. A. An der Luft beständig. Alkalien oder alkoh. Salzs. spalten zu 1,3,4-Trichlor-2-naphtylamin, $C_{10}H_5Cl_3N$; feine, weiße Nadelchen aus A.; F. 175°. Ist sehr beständig u. nur schwer diazotierbar. — Brom-2-acetnaphtalid addiert in k. Chloroformlag. wie das Chlorderivat vier Atome Chlor zu 1-Brom-2-acetnaphtalidetrachlorid, $C_{10}H_5Cl_4BrNO = C_{10}H_5 \cdot Br \cdot N^+H(COCH_3) \cdot Cl_4^{1,2,3,4}$. Farblose Krystalle; F. 115° unter HCl-Entw. Dem Chlorderivat sehr ähnlich.

Für das Tribrom- β -naphtylamin aus 1,6-Dibrom-2-naphtylamin (vgl. CLAUS und PHILIPSON a. a. O.) ist die wahrscheinlichste Konstitution die eines 1,6,4-Tribrom-2-naphtylamins (VII.), da es beim Kochen der Diazolagg. leicht unter weitergehender Oxydation in 4,6-Dibrom-1-2-naphtochinon (VIII.) übergeht; nur bei Ausschluss von W. liefert das trockene Diazosulfat beim Kochen mit A. das 1,4,6-Tribromnaphtalin (IX.).

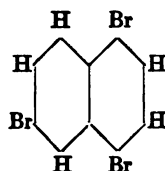
VII.



VIII.



IX.



4,6-Dibrom-1-2-naphtochinon, $C_{10}H_4Br_2O_2$; B. durch Diazotieren des Tribrom- β -naphtylamins in konz. Salzs. und Kochen der klaren Lag. mit viel W. Orange Nadelchen oder Blättchen aus PAe.; schwärzt sich bei 120—130°; F. ca. 200° unter Zers.; wl. in A., Ä., Chlf. Bräunt sich rasch am Licht; wird durch Alkalien und NH_3 nicht gel., sondern beim Kochen verharzt (vgl. das verschiedene Verhalten des 3-Brom- β -naphtochinons und des 3,4-Dibrom- β -naphtochinons von ZINCKE und WELTNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2496). Schweflige Säure reduziert erst bei 120—130° zu 4,6-Dibrom- β -naphtohydrochinon, $C_{10}H_6Br_2O_2$; feine Nadelchen aus h. W.; zers. ohne zu schmelzen; zl. in W. Die Lag. wird durch NaOH und $FeCl_3$ grünviolett gefärbt unter B. von Chinhydron; reduziert ammoniakalische Silberlag. — 1,4,6-Tribromnaphtalin, $C_{10}H_5Br_3$. Durch Diazotierung des Tribrom- β -naphtylamins in A. erhält man goldgelbe, feine Kryställchen des Diazosulfats, das, nach dem Trocknen mit absol. A. gekocht, Tribromnaphtalin liefert. Kleine, farblose Nadeln aus A. oder Blättchen aus W.; F. 98°; in den meisten indifferenten Lösungsmitteln II.; sublimiert in Nadeln. (J. pr. Chem. [2] 57. 1—18. 16/1. [Dez. 1897.] Freiburg i. Br. Univ.-Lab.)

RASSOW.

James W. T. Knox und Albert B. Prescott, *Die Caffeinverbindung in der Kolanufs. Teil II. Kolatannin*. Vff. beschäftigen sich mit der Frage, ob das Tannin des von ihnen früher (Journ. Americ. chem. Soc. 19. 63; C. 97. I. 931) entdeckten Kolatannats mit dem in der Kolanufs vorkommenden freien Tannin identisch ist, da die damals erhaltenen Analysenresultate für eine Verschiedenheit beider Körper zu

sprechen schienen. Zunächst geben die Vff. eine Zusammenstellung der neueren Litteratur über das Tannin der Eiche, mit dem das Kolatannin in seinem ganzen Verhalten am meisten übereinstimmt. Die Ergebnisse der eigenen Untersuchung sind folgende: „Freies“ Kolatannin. Die früher angegebene Methode zur Reindarst. des Präparates wird jetzt durch eine bessere ersetzt. Die frische Kolanufs wird in sd. A. hineingeschnitten und nach einigen Augenblicken wieder entfernt u. in einem warmen Luftstrom getrocknet. Die pulverisierte Droge wird dann unter Verwendung des vorher gebrauchten A.'s, mit 50%igem A. extrahiert und das Extrakt in vacuo bei 18–20° vom A. befreit. Der Rückstand wird filtriert, und zwar ist das Ungelöste Caffèinkolatannat. Der Rest dieses Körpers wird aus dem Filtrat mit Kochsalz ausgefällt u. wiederum abfiltriert. Das Filtrat wird zuerst zur Entfernung von Alkaloiden und Fett mit Chlf., dann zur Entfernung des gelösten Chlf.'s mit wenig Ä. und schließlich mit Essigäther ausgeschüttelt, welch letzterer das Tannin aufnimmt. Der Essigäther wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird erst in konz. Salzlg. und dann mehrmals in k. W. gelöst, immer wieder mit Essigäther ausgeschüttelt, schließlich durch wenig Ä. von den letzten Spuren des Essigäthers befreit und im Vakuumexsikkator oder auch bei 60–65° getrocknet. Das so erhaltene Tannin ist ein milchfarbenes Pulver, ll. in W., A., Aceton, Essigäther, wl. in Ä., unl. in Chlf., und PAe. Die Verbrennung ergab die Formel $C_{16}H_{20}O_8$. Folgende Zusammenstellung zeigt die wichtigsten Rkk. dieses Tannins und zugleich seine Übereinstimmung mit der Eichengerbs., und die Verschiedenheit von der Galläpfelgerbsäure.

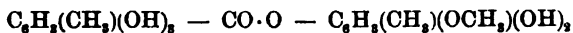
	Freies Kolatannin	Kolatannin aus Caffèinverb.	Eichentannin	Galläpfeltannin
Eisenacetat	Grün	Grün	Grün	Blauschwarz
Kalium- dichromat	Dunkelbrauner Nd.	Dunkelbrauner Nd.	Brauner Nd.	Brauner Nd.
Chlor	Heller Nd.	Heller Nd.	—	—
Brom	Hellgelber Nd.	Hellgelber Nd.	Gelber Nd.	Kein Nd.
Ca(OH) ₂	Rosa, dann rot, schließlich Nd.	Rosa, dann rot, schließlich Nd.	Rot, schließlich Nd.	Dunkelblau, dann Nd.
Tartar emetic.	Kein Nd.	Kein Nd.	Weißer Nd.	Weißer Nd.
Chinin, Cincho- nin, Caffèin	Weißer Nd.	Weißer Nd.	Nd.	Weißer Nd.
Albumin	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.
Bleiacetat	Weißer Nd.	Weißer Nd.	Weißer Nd.	Weißer Nd.
Rotes Blut- laugensalz und Ammoniak	Tief rot	Tief rot	—	Tief rot
Formaldehyd + HCl	Rosa Nd., dann rot	Rosa Nd., dann rot	—	—

Zur Aufklärung der Konstitution wurden folgende Derivate des Kolatannins dargestellt: *Pentacetylkolatannin*, $C_{16}H_{15}(C_2H_5O)_5O_8$. Durch einstündiges Kochen mit Acetylchlorid u. Eingießen der Lsg. in eiskaltes W. Weißes oder grauweißes Pulver, unl. in W., wl. in Ä., ll. in Chlf., A. u. Eg. Durch Verseifung dieser Verb. und Bestimmung der Essigs. wurde der Eintritt von fünf Acetylgruppen noch besonders nachgewiesen. *Tribromkolatannin*, $C_{16}H_{17}Br_3O_8$. Durch Zusatz von überschüssigem Bromwasser zu einer was. Tanninlsg. Hellbraungelber, voluminöser Nd., der beim Trocknen rotbraun wird. Unl. in W., Ä., Chlf., Bzl., ll. in A. und Aceton. *Pentacetyltribromkolatannin*, $C_{16}H_{13}Br_3(C_2H_5O)_5O_8$. Durch Kochen der Bromverb. mit Acetylchlorid oder durch Zusatz eines Überschusses von Brom zur Chlf.-Lsg. der Acetylverb. Goldgelbes Pulver. Unl. in W., swl. in Ä., l. in A., Aceton und Chlf. *Tetrabromkolatannin*, $C_{16}H_{14}Br_4O_8$. Durch Zusatz von überschüssigem Brom zur alkoh. Lsg. des Tannins und Eingießen der Lsg. in die 15-fache Menge W. Etwas dunkler als die Tribromverb., von ähnlicher Löslichkeit. *Pentacetyltetrabromkolatannin*, $C_{16}H_{11}Br_4(C_2H_5O)_5O_8$. Von ähnlichen Eigenschaften wie die Tribromverb. *Pentabromkolatannin*, $C_{16}H_{15}Br_5O_8$. Bildete sich bei der Darst. der Hexabromverb., als die zugesetzte Brommenge nicht ausreichte, ist aber vielleicht ein Gemisch von Tetra- und Hexabromverb. Von ähnlicher Löslichkeit, aber dunkler und weniger beständig, als die anderen Bromverb. *Pentacetylpentabromkolatannin*, $C_{16}H_{10}Br_5(C_2H_5O)_5O_8$. Durch Acetylierung der vorigen Verb. oder durch Bromierung der Acetylverb. in alkoh. Lsg. mit einem Überschuss an Brom, wobei nicht, wie erwartet wurde, eine Hexabromverbindung entsteht. Gleicht den anderen Acetylbromverb. *Hexabromkolatannin*, $C_{16}H_{14}Br_6O_8$. Durch Zusatz eines grossen Überschusses von Brom zur alkoh. Tanninlsg. Dunkler als die anderen Bromverb., aber von gleicher Löslichkeit. *Tetracetylhexabromkolatannin*, $C_{16}H_{10}Br_6(C_2H_5O)_4O_8$. Durch Acetylierung der Hexabromverb. Dunkelgelb. L. in Chlf. und Ä., unl. in W.

Anhydride. *Erstes Kolatanninanhydrid*, $(C_{16}H_{18}O_7)_2O$. Durch Erhitzen des Tannins auf 107—110°. Gelbrot. L. in W., A. u. verd. Alkali. *Erstes Tribromkolatanninanhydrid*, $(C_{16}H_{14}Br_3O_7)_2O$. Durch Bromierung der vorigen Verb. in was. Lsg. *Erstes Tetrabromkolatanninanhydrid*, $(C_{16}H_{12}Br_4O_7)_2O$. Entsteht in gleicher Weise wie das entsprechende Tanninderivat. *Erstes Hexabromkolatanninanhydrid*, $(C_{16}H_{10}Br_6O_7)_2O$. Analog bereitet. Dunkelrot. Unl. in W., Ä. und Chlf. L. in A. und verd. Alkal. *Drittes Kolatanninanhydrid*, $(C_{16}H_{17}O_6)_2O$. Durch Erhitzen des Tannins auf 135—140°. Rotbraunes Pulver. Unl. in W., Ä., Chlf., l. in A. und Alkali. *Drittes Tetrabromkolatanninanhydrid*, $(C_{16}H_{13}Br_4O_6)_2O$. Dunkelbraun. Unl. in W., Ä. u. Chlf., l. in A. und Alkali. *Drittes Hexabromkolatanninanhydrid*, $(C_{16}H_{11}Br_6O_6)_2O$. Dunkelbraun, von gleicher Löslichkeit. *Viertes Kolatanninanhydrid*, $C_{16}H_{16}O_6$. Durch zweistündiges Erhitzen des Tannins auf 155—160°. Von gleichen Eigenschaften. *Viertes Tetrabromkolatanninanhydrid*, $C_{16}H_{12}Br_4O_6$. Von gleichen Eigenschaften. *Viertes Hexabromkolatanninanhydrid*, $C_{16}H_{10}Br_6O_6$. Sehr dunkelbraun, von gleicher Löslichkeit.

Beim Kochen des Kolatannins mit verd. SS. entsteht ein roter Körper (KNEBEL's Kolarot), von wechselnder Zus. neben Protokatechus. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Phloroglucin und Protokatechusäure. Letztere S. entsteht auch beim Erhitzen mit Glycerin auf 200°.

Das aus dem *Caffèinkolatanat* isolierte Tannin erwies sich als vollkommen identisch mit vorstehend beschriebenem Körper und ergab die gleichen Derivate. Das Kolatannin ist nach den Unterss. der Vff. kein Glucosid, und die vermeintliche Glucose-B. aus demselben ist auf unvollständige Entfernung der ursprünglich in der Pflanze vorhandenen Glucose zurückzuführen. Nach den vorliegenden Ergebnissen schlagen die Vff. für das Kolatannin die Formel:



vor u. unterwarfen schließlich noch die neueren Untersuchungsmethoden über diesen Gegenstand einer kritischen Betrachtung. (Journ. Americ. chem. Soc. 20. 34—78. Jan. [August. 1897.] Ann. Arbor. Michigan.)
POBNER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. B. Lehmann, *Hygienische Studien über Kupfer*. VI. *Die Wirkung des Kupfers auf den Menschen* (Arch. Hyg. 27. 1; C. 96. II. 670). In der vorliegenden Abhandlung giebt Vf. zunächst eine Zusammenstellung aller genau beobachteten Fälle von akuter Vergiftung von Menschen mit bekannten Kupfermengen, aus welcher hervorgeht, daß bisher kein Fall bekannt ist, in dem nach Eingabe von 250—300 mg Cu, d. h. der Dose, welche im äußersten Falle etwa in der Nahrung unbemerkt aufgenommen werden könnte, eine tödliche Erkrankung eines gesunden Erwachsenen eingetreten wäre.

Weiter werden Verss. über die Wirkung einmaliger Kupferdosen auf Gesunde zitiert; diese zeigen, daß Mengen von 120 mg Cu, in Form von Salzen unter Speisen gemischt, unschädlich sind, wenn diese Dose auf einen Tag verteilt genommen wird. Auf einmal verzehrt, kann Erbrechen, aber sonst nichts entstehen. Höchst wahrscheinlich vertragen viele Menschen unter Speisen noch weit höhere Dosen, jedenfalls würden wir noch von 200 mg keine andere Gefahr als Erbrechen zu fürchten haben. — Es folgen die Erfahrungen über die Wirkung größerer einmaliger oder seltener Kupferdosen am Krankenbett, sowie über diejenige häufig wiederholter genau bekannter kleiner Mengen von Cu auf den gesunden Menschen. Nach diesen Zusammenstellungen geht außer den oben bereits angeführten Thatsachen hervor, daß massive Dosen (ca. 30 g Kupfersalz = 7,5 g Cu) tödlich werden können; sie wirken wie alle Substanzen, die heftige Gastroenteritis erzeugen. Kupfermengen von 4—8 g Salz (ca. 1—2 g Cu) auf einmal eingenommen, haben niemals auf einen gesunden Menschen tödlich gewirkt; einmalige Dosen von 1—2 g Cu-Salz (ca. 0,25—0,5 g Cu) pro Tag haben niemals andere Erscheinungen als Erbrechen u. ev. etwas Durchfall erzeugt. Eine chronische Cu-Vergiftung am Menschen ist niemals experimentell beobachtet, es werden sowohl wochenlang Dosen von 100—200 mg, als Dosen von 30 mg und mehr wirkungslos vertragen. (Arch. Hyg. 31. 279—309. Hygien. Inst. Würzburg.)
PROSKAUER.

Tragott Ruepp, *Über den Desinfektionswert des in chemischen Kleiderreinigungsanstalten verwendeten Benzins*. Die Verss. beweisen, daß die gewöhnlichen Eiterkokken, Typhus-, Diphtherie-, Tuberkel-, Milzbrand- und Cholera bacillen durch Benzin bei der in den Kleiderreinigungsanstalten üblichen Einwirkungsdauer nicht abgetötet werden. Selbst eine längere Benzinbehandlung, als die in den Reinigungsanstalten geübte, vermag die genannten Bakterien nicht zu vernichten. Daher darf das in solchen Anstalten geübte Waschverf. mit Benzin niemals an die Stelle einer Behandlung von infizierten Objekten mit Wasserdampf oder der chem. Desinfektionsmittel treten. Sie sollen, falls die Desinfektion noch erforderlich, erst nachdem letztere in rationeller Weise erfolgt ist, derartigen Anstalten überwiesen werden. (Korrespond.-Bl. für Schweiz. Ärzte 1897. Nr. 18; Schweiz. Wchschr. Pharm. 36. 3—4. 11—13.)
PROSKAUER.

Otto N. Witt, *Desinfektion mit der Formaldehydlampe der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)*. Über die Wirk. dieser bereits mehrfach erwähnten Lampe (97. II. 425. 723; 98. I. 129) spricht sich Vf. wie folgt aus: Durch die Wirk. der Flamme, deren Verbrennungsgase über die Pastillen weg geleitet werden, wird das Trioxymethylen ganz langsam in Formaldehydgas übergeführt u. mit der Atmosphäre

des zu desinfizierenden Raumes vermengt; die Pastillen verschwinden allmählich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, statt ihrer verbreitet sich ein etwas stechender, aber nicht gerade unangenehmer Geruch. Je nach der Anzahl der benutzten Pastillen ist die Desinfektion eine mehr oder minder gründliche. Für die vollständige Reinigung von Krankenzimmern wird empfohlen, bis zu vierzig Pastillen anzuwenden, nach Entzündung der Lampe den Raum zu verlassen und alle Thüren und Fenster sorgfältig zu schließen, auch für Verstopfung der Schlüssellocher Sorge zu tragen, namentlich aber darauf zu achten, daß alle Gardinen, Kleider und dergl. so viel wie möglich ausgebreitet der Wirkung des Gases dargeboten werden.

So gründlich wird man natürlich nur in wirklich ernsten Fällen sein. Dagegen wird sich in Wohnzimmern und dergl. schon die gelegentliche Vergasung einer einzelnen Pastille mitunter sehr angenehm bemerkbar machen, wobei namentlich auch die merkwürdige u. bisher unerklärte Eigenschaft des Formaldehyds bemerkenswert ist, Cigarrenrauch und andere, die Luft trübende Dämpfe mit großer Schnelligkeit niederzuschlagen, so daß, ganz abgesehen von der Desinfektionswirkung, dem Formaldehyd auch die Fähigkeit einer mechanischen Luftreinigung zuzuschreiben ist. (Prometheus. No. 429. Sep.) ARENDT.

Wilhelm Auerbach, *Über die Ursache der Hemmung der Gelatineverflüssigung durch Bakterien durch Zuckerzusatz*. Die sowohl auf peptonhaltigen, als auch sog. eiweißfreier Nährgelatine unter Zusatz von 2% Trauben- oder Milchezucker mit zwölf verschiedenen Arten die Gelatine verflüssigender Bakterien angestellten Vers. zeigten, daß etwa nicht die aus dem Zucker gebildete S. daran schuld ist, wenn keine Verflüssigung des zuckerhaltigen Nährbodens eintritt. Alkalizusatz verhütet weder, noch beseitigt er die Hemmung der Gelatineverflüssigung, obwohl die gebildete S. gebunden wird. Da der Zucker aber auf einmal gebildetes Trypsin keinen Einfluß hat, so führt Vf. die Wirkung des Zuckers darauf zurück, daß bei Ggw. desselben im Nährboden kein proteolytisches Enzym gebildet wird. Die stärkste Hemmung der Verflüssigung trat bei *Proteus vulgaris* auf. Die Verflüssigungshemmung ist stärker bei Ggw. von Dextrose, als von Milchezucker. (Arch. Hyg. 31. 311—18. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

L. Graf, *Beziehungen zwischen dem Caffeingehalt und der Güte des Thees*. Caffeingehalt und Preis des Thees standen in sechs Unterass.-Fällen im direkten Verhältnis. (Rev. intern. falsific. 11. 20. 1/2.) HEFELMANN.

B. Alexander-Katz und Willy Meyer, *Fälschungen in Deutschland. Fleischwaren*. Wegen Verdorbenheit wurden Würste beanstandet. — *Milch*. Bei Vollmilch werden in Görlitz 2,7% Fett gefordert. Die Marktmilch zeigte die üblichen Verfälschungen. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Überwachung der „Kindermilch“ geschenkt. — *Butter* war mit Margarine verfälscht oder mit W. in der Mehrzahl der Fälle, wo der Butterfettgehalt <80% betrug, schwankte der Fettgehalt von 70—78% und ging in einem Falle bis auf 56,6% herab. — *Bier*. Als Malzbiere wurden Einfachbiere verkauft, die mit Zuckercouleur und Saccharin verfälscht waren. — *Wein*. Die sogen. Medizinalweine boten häufiger zu Beanstandungen Anlaß; da dieselben nicht aus konz. Mosten bereitet waren. — *Gurken* zeigten 85 mg Cu pro Hg. — *Kosmetica* waren Pb-haltig. — *Rapskuchen* zeigte hohen Senfölgehalt. (Rev. intern. falsific. 11. 1—3. 1/2. Görlitz. Öff. Lab. v. B. ALEXANDER-KATZ.) HEFELMANN.

Jules Van den Berghe, *Fälschungen in Belgien*. Natronsalpeter und schwefelsaures Ammoniak waren mit Salz, Kainit und Sand verfälscht; Natronsalpeter ergab bis zu 35,4% NaCl. Präzipitiertes Phosphat erwies sich als Rohphosphat. Künstlicher Guano zeigte nur 1,84% l. P₂O₅ und 2,2% Gesamt-K₂O. — *Leinölkuchen* und *Leinsamenmehl* war mit Arachisschalen, Reisabfällen, Hanfkuchen u. erdigen Stoffen

verfälscht. — *Erdnußkuchen* zeigte ranziges Fett u. Zusätze von Baumwollsaatkuchen. Giftiger *Rapskuchen* enthielt viel flüchtiges Senföl (0,604%). — Ein *Nährfuttermehl* für Kleinvieh war ein Gemisch von Cerealien, Unkräutern und Ölkuchen (Lein- und Kokoskuchen). — *Leinmehl* „Cleveland“ mit 40% Eiweiß schien durch Bzn. entfettet zu sein. — *Milch* wies die üblichen Verfälschungen auf; *Brotmehl* hatte 0,405% S.; *Olivöl* war mit Erdnußöl gestreckt. — *Cichorienkaffee* war zu feucht und mit Mineralstoffen beschwert. — *Honig*. Unter 21 Proben echten Honigs fand sich eine Probe, die in 1:5 verd. *Lsg.* + 3,6° polarisierte (VENTZKE-Soleil, 200 mm-Rohr), und zwar bei einem Dextringehalt von 5,35% u. einem Saccharosegehalt von 1,65% (Rev. intern. falsific. 11. 4—5. 1/2. Roulers. Prov. Landw.-Vers.-Stat.) HEFELM.

Fälschungen in den Vereinigten Staaten. *Milch*. Bei Vollmilch werden 12% Trockensubstanz verlangt. Eine Abnahme der Fälschungen ist deutlich wahrzunehmen. Mehrfach wurde mit Annatto und Anilinorange gefärbte Milch angetroffen. Konservierungsmittel wurden selten bemerkt, nur in wenigen Fällen Formalin. Kondensierte Milch war zum Teil aus abgerahmter Milch bereitet. Unter dem Namen „eingedampfter Rahm“ verkaufte man zumeist eine ohne Zuckerzusatz eingedickte Milch, auch Prodd. aus Magermilch mit 1,6—2,2% Fett. Zur Fettbestimmung in der kondensierten Milch mittels des BABCOCK'schen Verf. verd. man 15 ccm der *Lsg.* (40 g auf 100 ccm) auf 100 ccm, fällt Eiweiß u. Fett mit 3,5 ccm 6,9%ig. Kupfervitriollsg., kühlt in Eisw. ab und pipettiert die über dem Nd. stehende klare *Lsg.* von Zucker etc. ab, wäscht den Nd. durch Übergießen mit W. u. Abpipettieren mehrmals aus, fügt dann 25 ccm H_2SO_4 hinzu u. verfährt dann wie gewöhnlich nach BABCOCK'scher Schleudermethode. — Margarierte *Butter* wurde in keinem Falle bemerkt. — *Schweinefett* enthielt Cottonöl. — *Olivöl* war zum Teil völlig Surrogat oder enthielt Olivenkernöl. — *Honig*. Kunsthonig und mit Glykose gestreckte Bienenhonige kamen zur Beanstandung. — *Melasse* enthielt bis 70% Stärkesirup. — *Platanenzucker* war mit Rohrzucker gefälscht, Platanensirup mit Stärke- und Rohrzuckersirup. — „*Allspice*“ (Mischgewürze) zeigte bis zu 40% Zusätze von Fruchtkernen, Mehl, Nufasschalen etc. — *Cassia* war mit Ingwer, Mehl, Rinde bis zur Hälfte gestreckt. — *Gewürznelken* zeigten ähnliche Zusätze. — *Spanischer Pfeffer* war mit Mehl, Curcuma, Ingwer u. Gips verfälscht, *Ingwer* mit Mehl oder Curcuma, desgl. *Macis* u. *Senf*. — *Muskatnuß* enthielt Mehl, schwarzer *Pfeffer* Nufasschalen, Mehl, Rinde, Ingwer, Olivenstiele und Pfeffergrus. — *Essig* war minderwertig, *Thee* nur selten verfälscht. — *Kaffee* war mit Cichorie, Erbsen, Löwenzahn, Bohnen u. Sand vermischt bis zu 70%. — *Kakao* und *Schokolade* zeigten Zusätze von Roggen-, Reis-, Arrowroot- u. Kartoffelmehl. — *Zuckerwaren*, mit Fe_2O_3 gefärbt, um Schokolade vorzutäuschen. — *Weinstein*: Fälschungen durch Mehl, Alaun, Gips u. Ca-Phosphat. — *Büchsenkonserven* enthielten schädliche Mengen Sn. — In *Kosmetika* fanden sich $HgCl_2$ u. Pb-Verbb. — *Kohlensäure Wässer* waren durch Pb verunreinigt. — *Würste* waren künstlich gefärbt. — *Vanilleextrakt* war durch Cumarin verstärkt. — Als *Himbeergelée* wurde ein mit Cochenille gefärbtes Apfelgelée verkauft. — *Stanniol* hatte einen Pb-Gehalt von 52,8% (Rev. intern. falsific. 11. 6—8. 1/2. Boston. Sanitätskommission.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

N. Revay, *Studien über die elektrolytische Trennung von Kupfer und Silber, Kupfer und Quecksilber und Kupfer und Arsen*. Schluß zu S. 414. 2. Trennung des Quecksilbers vom Kupfer. Während nach den Angaben von FREUDENBERG die elektrolytische Trennung beider Metalle in salpetersaurer *Lsg.* durchführbar ist, gelang es Vf. nicht, das Hg auf diese Weise in wägbarer Form abzuscheiden. Es war vielmehr stets pulver- oder blattförmig u. vielleicht auch mit Oxydulsalz —

Chlorid oder Sulfat — verunreinigt. Geht man von den Nitraten aus, indem man metallisches Hg und Cu direkt in der Elektrolysierschale in Salpeters. l. und dann eindampft, so läßt sich der Überschuß der S. nicht vollkommen entfernen, weil sich sonst unl. basisches Salz bildet; die Lsg. bleibt unter diesen Umständen stark sauer, und das Hg fällt bei der Elektrolyse nur zum kleinsten Teile aus.

Die Fällung aus oxalsaurer Lsg., die wahrscheinlich keine Schwierigkeiten bietet, wurde nicht studiert. — Die Trennung aus Cyankaliumlsg. ist schon von SMITH u. seinen Schülern mit Erfolg durchgeführt worden. Dem Vf. gelang dieselbe ebenfalls unter Anwendung von 0,2–1 g HgCl₂ und 0,5–0,6 g CuSO₄ + 5 aq. Die Zersetzungsspannung steigt mit der Verminderung der Anzahl der gel. Hg-Ionen beständig, u. unter Umständen wird dadurch eine vollkommen quantitative Abscheidung unmöglich. Der Kupfergehalt der Lsg. darf nach SMITH und FRÄNKEL 26% nicht überschreiten.

3. Trennung des Kupfers vom Arsen. Eine Trennung von basischem Arsen, d. h. positiv geladenen As-Ionen und Kupfer, ist nicht durchführbar. Dagegen läßt sich dieselbe bei Ggw. von Arsens. gut bewerkstelligen. Vf. verwandte schwefelsaure Lsgg. und Kaliumarseniat. Die Spannung betrug 1,6–1,8 Volt; die Abscheidung des Kupfers war unter diesen Umständen gut; wird die Spannung zu hoch, so mengt sich dem Cu-Nd. leicht As bei, wahrscheinlich, indem das fünfwertige Arsen zu dreiwertigem reduziert wird, in welchem Zustande es sich leicht zum Kation umwandeln kann. Die Trennung beider Elemente in ammoniakalischer Lsg. scheint nach den mitgeteilten Resultaten ebenfalls brauchbar zu sein, aber leicht für Cu etwas zu niedrige Werte zu geben. (Z. f. Elektrochemie 4. 329–33. 20/1. Aachen. Techn. Hochschule.) MEYER.

B. Neumann, *Elektrolytische Scheidung des Kupfers von der Gruppe der positiven Metalle (Nickel, Kobalt, Eisen, Zink) für technische Zwecke* (Schluß zu S. 415). Die Nickellsgg., aus denen das Kupfer vollständig mit H₂S entfernt ist, enthalten noch Eisen; dieses läßt sich nicht, wie mehrfach angegeben worden ist, durch Einblasen von Luft entfernen. Analoge Verss., wie mit der Kupfer-Nickellegierung, wurden mit Messing ausgeführt. Dieselben ergaben ganz ähnliche Resultate. Über das Verhalten von Kupfer und Eisen liegen bisher nur Verss. von MARCHESI vor, welcher versucht hat, Kupferstein durch Elektrolyse zu Gute zu bringen. Der Gang der Elektrolyse zeigt auch hier die gleichen Erscheinungen, wie sie bei den vom Vf. untersuchten Legierungen auftreten. In folgendem wird ein Auszug aus den Schlussfolgerungen gegeben, welche der Vf. aus seinen Verss. zieht:

Legierungen des Kupfers mit den positiveren Metallen Ni, Co, Fe, Zn, Al lassen sich, wenn dieselben als Anoden in einem Elektrolyten, bestehend aus einer freien H₂SO₄ enthaltenden Kupfersulfatlsg. eingehängt werden, in der Weise durch Elektrolyse trennen, daß Cu allein zur Kathode wandert und abgeschieden wird, während die positiveren Metalle in Lsg. bleiben. Die Spannung pro Bad darf 0,5 Volt nicht überschreiten. Mit fortschreitender Elektrolyse reichert sich der Elektrolyt stark mit den positiven Metallen an. Je mehr Cu aus der Lsg. verschwindet, desto stärker wird der Widerstand im Bade, und die Stromausbeute sinkt. Hiermit geht Hand in Hand eine Verschlechterung der Kupferbeschaffenheit, so daß die Elektrolyse praktisch bei einem gewissen Punkte abgebrochen werden muß. Zusatz freier S. kann die Entstehung des schwammigen Kupfers nicht aufhalten; im Gegenteil wird in einer sauren Lsg. bei gleicher absoluter Anzahl der Cu-Ionen nach dem Massenwirkungsgesetz die Schwammbildung relativ eher auftreten, als in neutraler Lsg. Hieraus folgt, daß man, wie mehrfach vorgeschlagen wurde, nicht Schwefels. allein als Elektrolyt verwenden kann; der experimentelle Beweis dafür wird vom Vf. erbracht. Es scheidet sich in diesem Falle das Cu stets pulverig ab; selbst nach 20-

stündiger Elektrolyse sind noch nicht genug Kupferionen in die *Lsg.* eingetreten, um eine kompakte Abscheidung zu ermöglichen. Die größte Stromdichte betrug bei diesen Verss. nur 50 Amp., gegenüber 220, bzw. 135 Amp. bei den früheren Verss., die Folge einer starken Polarisation. — Eine absolut kupferfreie Lauge ist bei der Benutzung von Legierungen als Anoden nicht zu erhalten. Der Rest des Cu wird aus der Lauge am billigsten mit H_2S entfernt. Das Eisen läßt sich aus derselben durch Einblasen von Luft nicht entfernen.

Für die Elektrolyse von Kupfer- und Kupfer-Nickel-Steinen wird es sich empfehlen, beim Beginn möglichst hochhaltige Steine zu verwenden, wie sie im Konverter leicht zu erhalten sind. (Z. f. Elektrochemie 4. 333—38. 20/1. Aachen.) MEYER.

F. Winteler, Einiges über Metallniederschläge. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die physikalische Beschaffenheit eines elektrolytisch gefällten Metalls in hohem Maße abhängig ist von der absorbierten Wasserstoffmenge, und weist auf die älteren diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten hin. GRAHAM konstatierte zuerst die Absorptionsfähigkeit des Palladiums für Wasserstoff. Dieselbe tritt am deutlichsten auf, wenn man ein Palladiumblech als Kathode in verd. Schwefels. anwendet. Hier treten, wie POGGENDORFF zeigte, merkwürdige Krümmungen der Kathode auf, indem dieselbe sich zuerst von der gegenüberstehenden Anode abbiegt, um sich dann ihr wieder zuzuwenden. Es hängt dies offenbar mit einer Ausdehnung der Palladiumplatte durch die Wasserstoffladung zusammen. Beim Erhitzen tritt dann wieder eine Verkürzung unter Aufrollen nach der entgegengesetzten Richtung ein.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Platin und nach LENZ auch beim Eisen, wenn man es auf einer Kupferplatte elektrolytisch niederschlägt; ist letztere zu dick, um sich zu krümmen, so löst sich das Eisen unter Krümmung ab. Glüht man das Eisen aus, so erfährt es eine vollkommene Änderung seiner Eigenschaften, ganz ähnlich, wie das mit Wasserstoff beladene Palladium. Vf. weist nun nach, daß auch das elektrolytisch abgeschiedene Eisen unter Umständen erhebliche Mengen von Gasen absorbiert, und zwar scheint die Menge des absorbierten Gases in naher Beziehung zur Dicke der reduzierten Eisenschicht zu stehen. Wie Vf. beweisen konnte, sind es vorzüglich die ersten reduzierten Eisenschichten, welche das Gas in größter Menge enthalten. Beim Erhitzen elektrolytisch abgeschiedenen Eisens auf Weisglut ergaben vier Verss. folgende Gasmengen, wobei die Anzahl Volume auf das Volum angewendeten Eisens bezogen ist und die Volume der einzelnen Gase in Prozentsen der Gesamtmenge:

Wasserstoff	53,4	68,7	60,3	58,3
Stickstoff	15,5	3,5	5,6	5,8
Kohlenoxyd	15,1	23,9	26,7	17,4
Kohlensäure	12,7	1,7	4,3	13,6
Wasserdampf	3,3	2,2	3,0	4,9
Gesamtmenge V	97,7	23,0	21,2	20,6
Dicke der Fe-Schicht, Millimeter .	0,08	0,125	0,14	0,27

Durch die stärkere Ansammlung der Gase in den ersten Schichten dürfte die Krümmung derselben beim Reduzieren zu erklären sein. Auch beim elektrolytisch abgeschiedenen Kupfer wurde ein Gasgehalt konstatiert. Beim Niederschlagen aus h. *Lsg.* kann derselbe bei Fe und Cu vollständig verschwinden, ebenso, wenn die frisch niedergeschlagene Metallschicht mit As_2O_3 übergoßen wird. Wie Cu und Fe verhält sich auch Ni. Ein Ni-Würfel als Kathode benutzt, vermag ein 165-faches Vol. an Wasserstoff zu kondensieren. Platin zeigt dieselben Eigenschaften. Übergießt man eine mit einer Platinschicht überzogene Glasplatte mit HCl , so berührt sie mit einem Zinkstäbchen, so löst sich die Schicht sofort von der Unterlage und steigt im

folge Bildung von Platinwasserstofflegierung von geringerem spez. Gewicht an die Oberfläche. (Z. f. Elektrochemie 4. 338—41. 20/1. Darmstadt.) MEYER.

F. Winteler, *Über den vermeintlichen aktiven Zustand der durch Elektrolyse dargestellten Gase.* Es ist eine Thatsache, daß elektrolytisch entwickelte Gase, wie Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, energischere Wirkungen zeigen, wie auf andere Weise dargestellte Gase, und zwar zeigt sich diese Steigerung der Eigenschaften nur innerhalb der Zelle. Selbst im Dunkeln durch Elektrolyse dargestelltes Chlorknallgas vermag in der Entwicklungszelle zu detonieren, ebenso gewöhnliches Knallgas. Vf. hält es nicht für richtig, von einem „aktiven“ Zustand der durch Elektrolyse dargestellten Gase zu sprechen; ihre größere „Aktivität“ ist vielmehr dadurch zu erklären, daß die Kathode bei der Elektrolyse Wasserstoff absorbiert (s. vorst. Ref.) u. wieder abgibt, wodurch bei genügender Stromdichte eine Temperaturerhöhung bewirkt wird, welche ausreicht, um Explosionen hervorzurufen. (Z. f. Elektrochemie 4. 342. 20/1. Darmstadt.) MEYER.

F. Jean, *Aciditäts- und Alkalinitätsbestimmung in stark gefärbten Präparaten.* Bei alkal. Prodd. destilliert man die Lsg. oder Suspension des gewogenen Körpers mit Mengen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und berechnet aus dem entbundenen NH_3 die Alkalimenge. Bei sauren Prodd. destilliert man im SCHLOESING'schen App. eine gewogene Menge mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. einem gemessenen Überschuß von 10—20 ccm N.-Alkalilauge und berechnet aus dem im Destillate wie üblich zu ermittelnden NH_3 -Defizit gegenüber der dem N.-Alkali entsprechende NH_3 -Menge die vorhandene S. in dem betr. Präparat. (Ann. de chim. anal.; Rev. intern. falsific. 11. 29. 1/2.) HEFELMANN.

D. Crispo, *Bestimmung der freien Schwefelsäure in den Superphosphaten.* Dieselbe ist folgendermaßen auszuführen: Das Superphosphat ist mit starkem Alkohol erschöpfend zu extrahieren, die Lsg. zu verdampfen und der Rückstand wiederum mit A. aufzunehmen. Der Rückstand dieser zweiten Extraktion wird in Salzsäure gel. und die Lsg. gekocht (Überführung von Meta- und Pyrophosphors. in Orthophosphors.). Es folgt die Fällung der Phosphors. und die Bestimmung der Schwefelsäure im Filtrat mittels Chlorbarium. (Revue Chim. anal. appl. 5. 482—83. 16/12. 1897.) MEYER.

L. Cordier, *Über die Bestimmung des Magensaftes.* Die zu diesem Zwecke gewöhnlich benutzte Methode von HAYEM u. WINTER besteht darin, daß die Gesamtacidität (A), das Gesamtchlor (T), das gebundene Chlor (C) und die freie HCl (H) bestimmt wird. Diese Bestimmungsmethode erfordert drei Veraschungen nach einander, und dauert jede Bestimmung ca. 10 Stdn. Die vom Vf. angewandte, neue Methode beruht auf der Thatsache, daß beim Behandeln eines Gemenges von NaCl und LiCl mit einem Gemenge gleicher Tle. absol. A. u. Ä. nur LiCl gel. wird. Zur Bestimmung des Magensaftes werden in einer Schale 5 ccm desselben mit Li_2CO_3 bis zur alkal. Rk. gegen Lackmus versetzt u. die Lsg. auf dem Wasserbade eingedampft. Die freie u. gebundene HCl wird dabei in LiCl verwandelt, die fixen Chloride werden nicht verändert, die organischen SS. u. die sauren Salze werden neutralisiert. Nach dem Trocknen wird der Rückstand unter Umrühren verascht und mit A. + Ä. erschöpft, wozu 60 ccm bei allmählichem Zusetzen genügen. Durch Filtration erhält man eine klare alkoh.-äther. Fl. u. einen kohlehaltigen Rückstand.

1. Bestimmung von freier HCl und gebundener HCl. (H + C). Dieselbe wird mit der klaren äther.-alkoh. Fl. vorgenommen, indem dieselbe mit dem gleichen Vol. H_2O verdünnt und unter Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromat-lsg. mit $\frac{1}{10}$ AgNO_3 -Lösung titriert wird. Das Resultat berechnet auf HCl bezogen auf 100 ccm Magensaft ergibt den Wert für H + C.

2. Bestimmung des fixen Cl (F). Der kohlehaltige Rückstand wird mit w.

W. aufgenommen, mit einigen Tropfen HNO_3 angesäuert, gekocht, filtriert und ausgewaschen. Die vereinigten Fl. (ca. 50 ccm) werden nach Zusatz von einigen Tropfen 10%ig. Natronlsg. mit AgNO_3 titriert. Das Resultat berechnet auf HCl , bezogen auf 100 ccm Magensaft ergibt den Wert für die fixen Chloride (F).

Bestimmung des Gesamtchlors T: Erfolgt durch Addition: $\text{H} + \text{C} + \text{F} = \text{T}$.

Diese Methode hat die Vorteile, daß nur eine Veraschung nötig ist, und daß die Verdampfung in alkal. Lsg. erfolgt, und daher kein Verlust von HCl zu befürchten ist. Außerdem ist zu der Bestimmung nur eine kleine Menge Fl. notwendig. — Die Menge der freien HCl wird allerdings direkt nicht erhalten. Zur Bestimmung derselben titriert der Vf. mittels $\frac{1}{10}$ N.-Natronlsg. unter Verwendung von Phloroglucivanillin als Indikator. — Vf. teilt eine Reihe von Analysen mit, welche nach seiner Methode und nach der Methode von HAYEM u. WINTER angestellt worden sind, aus denen sich die Brauchbarkeit der Methode ergibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 353—56. [24/1.*])

HESSE.

Henry R. Procter und J. Gordon Parker, *Normalmethoden für die Probenahme und Analyse von Gerbmaterien*. Es fand vor kurzem in London eine Konferenz von englischen u. ausländischen Spezialisten für Gerbstoffanalyse statt, welche die Normen für die Probenahme u. Unters. aufstellte. Diese Normen u. ihre Begründung werden von den Vff. mitgeteilt. Sie beziehen sich auf die Probenahme, die Herstellung des Aufgusses, die Bestimmung der gesamten l. Substanz u. die Messung und Bestimmung der Farbe. Für die Bestimmung des Gerbstoffs wurde die Anwendung von Hautpulver nach der Filtermethode beschlossen. Es sollen die Resultate der Analyse in folgender Weise mitgeteilt werden: 1. Gerbstoffe, durch Haut absorbiert, bestimmt durch Abzug des „löslichen Nichtgerbstoffs“ von den gesamten l. Prodd. 2. Die Menge des löslichen Nichtgerbstoffs durch Eindampfen des Filtrats vom Hautpulver. 3. Unlösliches durch Abzug der gesamten l. Substanz von der Gesamttrockensubstanz. 4. Feuchtigkeit. Zur Bestimmung der Farbe soll das *Tintometer* von LOVIBOND benutzt werden. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 6—10. 31/1. [3/1.*] London. Section.)

BODLÄNDER.

Bibliographie.

Arbeiten des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig aus den Jahren 1887—1896. Gesammelt u. herausgegeben von W. OSTWALD. 4. Bände. Leipzig 1897. gr. 8. 565, 500, 660 u. 554 SS. Mit 194 Holzschnitten. Mark 36.

Berendes, J., Geschichte der Pharmazie. Unter Mitwirkung angesehener Historiker und Fachgenossen herausgegeben. (In 10 Lieferungen.) Leipzig 1898. 8. Mit Tafeln u. Abbildungen. — Lieferung 1.: S. 1—80 mit 2 Tafeln. Jede Lieferung 2 Mark.

Duhem, P., Thermochimie. A propos d'un livre récent de M. BERTHELOT. Paris 1897. gr. in-8. Mark 1,80.

Encyclopédie pratique, Petite, de Chimie Industrielle. Publiée sous la direction de F. BILLON. En 30 volumes. Paris 1897. 8. av. figures.

Vol. 1. Histoire de l'Industrie chimique; 2. Sel; 3. Soude et Potasse; 4. Soufre et dérivés; 5. Chlore et dérivés; 6. Produits nitrés et ammoniacaux; 7. Eau; 8. Sucre; 9. Alcool; 10. Vins et Vinaigre; 11. Bière, Cidre et Poiré; 12. Farines et Féculen; 13. Lait et Corps gras alimentaires; 14. Conserves alimentaires; 15. Matières animales; 16. Engrais; 17. Bois; 18. L'industrie des Gaz;

19. Pétrole; 20. Corps gras industriels; 21. Parfumerie; 22. Vernis, Mastics et Enduits; 23. Teinture et Impression; 24. Couleurs minérales; 25. Explosifs, Pyrotechnie et Alulettes; 26. Métaux terreux; 27. Fer, Fontes et Acier; 28. Cuivre, Plomb et Mercure; 29. Zinc, Etain, Nickel et Cobalt; 30. Or, Argent et Platine. Il paraîtra, à partir de Décembre 1897, 2 volumes tous les mois. — Prix de chaque volume, environ 160 pg. av. figures, Mark 1,40; prix de souscription à la collection complète Mark 30.

Farmazewitscheskii Journal. Pharmazeutisches Journal. Herausgegeben von der Russischen Pharmazeutischen Gesellschaft. (In russischer Sprache.) St. Petersburg. gr. 8. — Jahrgang 1898 (52 Nrn.). Mark 22.

Grosse, O., Über Zusammenhang und Ursache der Schornsteinniederschläge in Glasfabriken. Berlin 1897. 8. 32 SS. Mark 1,50.

Guareschi, J., Nozioni di Analisi chimica e cenni sull' Analisi delle Acque. Torino 1897. 4. 172 pg. Mark 4,50.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP. Herausgegeben von F. FITTICA. Für 1892. Heft I. Braunschweig 1898. gr. 8. S. 1—480. Mark 12,50.

Kirchner, E., Das Papier. Die Geschichte der Papierindustrie u. Allgemeines über Papier; die Rohstofflehre der Papierindustrie. Biberach 1897. Lex 8. 56 und 168 SS. Mit Abbildungen. Leinenband. Mark 10.

L'Huillier, Leçons de Chimie. (2 volumes.) Vol. II. Métaux et Chimie organique. Paris 1897. 8. cart. Mark 1,60.

Vol. I. (Métalloïdes) — sous presse.

Liebetanz, F., Calciumcarbid und Acetylen. Ihr Wesen, ihre Darstellung und Anwendung, für die Bedürfnisse der Praxis dargestellt. Leipzig 1897. gr. 8. VI. u. 274 SS. Mit 2 Tafeln u. 177 Abbildungen. Mark 8.

Lorente, F., Estudio quimico-micrografico y medico sobre la Leche. Madrid 1897. 8. 223 SS. Mark 5.

Lubansky, N. N., Technische Chemie. Band I.: Metalloide. Moskau 1897. gr. 8. 892 SS. — Russisch. Mark 15.

Mondeville. — WERNICKE, R., Aus dem Antidotarium des Henri de Mondeville (14. Jahrhundert). Berlin 1897. 8. 30 SS. Mark 1,50.

Noyes, A. A., Organic Chemistry for the Laboratory. Easton, Penna., 1897. 8. XI. and 257 pg. cloth. Mark 7,50.

Noyes, A. A., and Mulliken, S. P., Laboratory Experiments on the Class Reactions and Identification of organic Substances. Easton, Penna., 1897. 8. 28 pg. cloth. Mark 2,50.

The Pharmaceutical Era. Weekly pharmaceutical Journal. New-York. 4. — Year 1898 (52 nrs.). Mark 10.

Pharmaceutical Journal and Transactions, publ. by the Pharmaceutical Society of Great Britain. London. roy. 8. — Year 1898 (52 nrs.). Mark 14.

Prévoyance Pharmaceutique. Bulletin mensuel officiel. Paris. 8. — Année I. Août 1897—Juillet 1898.

Schubert, M., Die Cellulosefabrikation (Zellstofffabrikation). Praktisches Handbuch. 2., umgearbeitete und vervollständigte Auflage. Berlin 1897. gr. 8. XI. und 239 SS. Mit 107 Abbildungen. Mark 5.

Schubert, M., Die Praxis der Papierfabrikation, mit besonderer Berücksichtigung der Stoffmischungen u. deren Kalkulationen. Berlin 1897. gr. 8. VIII. u. 388 SS. Mit 5 Tafeln und 135 Abbildungen. Mark 14.

Steiger, E., Einführung in das chemische Praktikum. Wien 1898. 8. Mit 23 Abbildungen. Mark 2.

Tijdschrift voor toegepaste Scheikunde en Hygiëne. Onder redactie van B. VAN DIJKEN en W. P. JORISSEN. Rotterdam. 8. Mit Abbildungen. — Jahrgang I: April 1897 bis März 1898 (12 Nr.). Mark 7,20.

Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung. Redakteur: A. LUDWIG. Suhl. gr. 4. Mit Abbildungen. — Jahrgang I: April 1897 bis März 1898 (24 Nrn.). Mark 12.

Zeitschrift für komprimierte und flüssige Gase. Herausgegeben von M. ALTSCHUL. Berlin. 4. Mit Abbildungen. — Jahrgang I: April 1897 bis März 1898 (12 Nrn.). Mark 16.

Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. (Fortsetzung von „Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- und Genussmittel“ u. der „Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene“.) Herausgegeben von K. v. BUCHKA, A. HILGER und J. KÖNIG. Berlin. gr. 8. — Jahrgang I: 1898 (12 Hefte). Mark 20.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Farbstoffe und Farben. **Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigs-hafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von unsymmetrischen Diamidophenylakridinen.** Phosphine und bisher unbekannte, in den Amidogruppen alkylierte Derivate derselben werden durch Kondensation von p-Amidobenzaldehyd, bzw. dessen Alkylsubstitutionsprodukten mit Alphylderivaten des Metatoluyliendiamins dargestellt. Wider Erwarten entstehen hierbei keine Leukoderivate, welche erst durch nachträgliche Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden müßten, sondern direkt die fertigen Farbstoffe. (Patentbl. 18. 865. DRP. 94 951. 13/4. 97.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus Salicylsäure. Ähnlich der m-Oxybenzoesäure, welche nach den Untersuchungen von GRIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 630) sich mit zwei Molekülen Diazoverbindung zu vereinigen vermag, ist auch die Salicylsäure im Stande, zwei Azogruppen aufzunehmen. Die primären Disazofarbstoffe aus Salicylsäure zeigen wesentlich technische Unterschiede gegenüber den analogen Derivaten der m-Oxybenzoesäure. Die letzteren sind nicht nur an Intensität beträchtlich zurückstehend, sondern es fehlt ihnen auch die wichtige Eigenschaft, durch Beizen fixiert zu werden. Zur Darstellung der Salicylsäuredisazoderivate bedient man sich am besten der gutlöslichen Monoazofarbstoffe, welche aus Diazosulfosäuren und Salicylsäure entstehen. Als zweite Diazoverbindung wendet man vorteilhaft energisch wirkende Diazoderivate, wie die Nitrodiazobenzole an.

Die Farbstoffe sind besonders lichtecht und vollkommen alkaliecht. Auf chromgebeister Wolle erzeugen sie gelbe bis orangebraune Nuancen. (Patentbl. 19. 6. DRP. 95 066. 1/8. 96.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung eines blauen Azofarbstoffes aus α_1 - α_2 -Amidonaphthol u. α_1 - α_2 -Amidonaphthol- β_1 - β_2 -disulfosäure. Das α_1 - α_2 -Amidonaphthol liefert bei der Kombination mit der diazierten Periamidonaphtholsulfosäure einen rein blauen Farbstoff, der sich von allen bekannten blauen Azofarbstoffen durch sein vorzügliches Egalisierungsvermögen und seine große Lichtechtheit auszeichnet. Er hat außerdem die vorteilhafte Eigenschaft, in stark saurem kochenden Bade ohne die geringste Zersetzung zum Färben dienen zu können. (Patentbl. 19. 6. DRP. 95 190. 22/10. 96.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus α_1 - α_2 -Amidonaphthol- α_1 -sulfosäure. Die α_1 - α_2 -Amidonaphthol- α_1 -sulfos. läßt sich mit deu Tetrazoverbb. von Benzindin u. ähnlichen Basen zu Zwischenprodd. vereinigen, welche eine freie Diazo-gruppe enthalten u. daher noch mit 1 Mol. eines Amins, Phenols, bzw. deren Sulfos. kombiniert werden können. Von besonderem technischen Wert erwies sich derjenige Farbstoff, welcher aus 1 Mol. Tetrazodianisol, 1 Mol. α_1 - α_2 -Amidonaphtholmonosulfos. und 1 Mol. α_1 -Naphthol- α_1 -monosulfos. entsteht. Er färbt ungebeizte Baumwolle im Salz- oder Seifenbade prachtvoll grünstichig blau. (Patentbl. 18. 172. DRP. 90 962. 3/9. 92.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von gemischten substantiven Disazofarbstoffen aus α , α '-Amidonaphthol- α , α '-sulfosäure. In dem Verfahren des Hauptpatentes wird zur Kombination mit dem Zwischenprodukt aus p-Diamin und α , α '-Amidonaphthol- α , α '-sulfosäure an Stelle der Naphtholsulfosäure eine Naphtolcarbonsäure oder Dioxynaphtalinmonosulfosäure verwendet, wobei auch das Tetrazoditoyl an Stelle des Tetrazodianisols treten kann. Als zweite Komponente kommen hierbei besonders β -Oxynaphtoesäure vom Schmelzpunkt 216° u. Dioxynaphtalinmonosulfosäure in Betracht. Die so erhältlichen Farbstoffe erzeugen, auf ungebeister Baumwolle grünstichig blaue Nüancen. (Patentbl. 19. 29. DRP. 95 341. 31/12. 92; Zus.-Pat. zu 90 962. 3/9. 92; vgl. vorstehend.)

Anstriche, Klebstoffe. Aug. Buecher, Heidelberg, Verfahren zum Haltbar-machen von Ölfarbenanstrich auf Metallen, frischem Cement- oder Kalkverputz. Um Ölfarbenanstriche auf Metall und frischem Cement- oder Kalkverputz haltbar zu machen, werden die anzustreichenden Flächen mit einer Fl. getränkt, welche folgender-maßen zusammengesetzt ist:

2 Tle. Traganteschleim, 1 Tl. Agar-Agar, 135 Tle. Eisenvitriol, 1000 Tl. Schwefelsäure von 50° B., 2000 Tle. W. (Patentbl. 18. 851. DRP. 94 950. 20/11. 96.)

Friedrich Albrecht, Siegen, Herstellung von Lackfirnis. Aus einer Lsg. von Harz in Spiritus wird ein Teil des Harzes mittels W. gefällt und der Niederschlag in Benzol oder einem anderen äquivalenten Mittel gelöst. (Patentbl. 19. 28. DRP. 95 067. 27/2. 97.)

Bernhard Politzer, Wien, Verfahren zum Schutz der Oberfläche von Metall-gegenständen. Der zu schützende Gegenstand wird mit einer dünnen Schicht eines trocknenden Öles überzogen und $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde einer Temperatur von 200 bis 400° ausgesetzt. (Patentbl. 19. 29. DRP. 95 342. 24/5. 96.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Herstellung von in heißem Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Gelatineplatten oder -folien. Während nach dem Patent 91 505 die fertigen Gelatineplatten, -folien u. dgl. der Einwirkung von gasförmigem oder gelöstem Formaldehyd ausgesetzt werden, wird nach dem Verfahren des Zusatzpatentes der Gelatinelösung Formaldehyd zugesetzt, bezw. dieselbe der Einwirkung von Formaldehyd ausgesetzt. Aus der so behandelten Gelatinelösung, die nach dem Trocknen einen in W. unlöslichen oder schwerlöslichen Rückstand liefert, werden dann die betreffenden Gelatineplatten, -folien und dgl. hergestellt. (Patentbl. 19. 28. DRP. 95 270. 12/11. 93; Zus.-Pat. zu 91 505. 29/8. 93; vgl. C. 97. I. 1190.)

Waschmittel. Färben. Adolph Leven, Köln a. Rh., Vorrichtung zum ab-satzweisen Färben von Garnen etc. mit mehreren Farben gleichzeitig. (Patentbl. 18. 832. DRP. 15/11. 96.)

Kinlberger & Co., Prag, Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe aus Dialkyldipara-diamidoazobenzolen auf der Faser. Statt der im Hauptpatent benutzten Triamido-azobenzole werden asymmetrisch mono- oder dialkylierte p-p-Diamidoazobenzole, welche bisher technisch zur Herstellung von Azofarbstoffen nicht benutzt worden sind, angewandt. Man erhält auf der mit β -Naphtholnatrium grundierten Kammwollfaser violett-schwarze bis tiefschwarze Farben, welche licht-, säure- und seifenecht sein sollen. (Patentbl. 18. 859. DRP. 94 735. 23/6. 96; Zus.-Pat. zu 92 753. 9/1. 1896; vgl. C. 97. II. 965.)

Eduard Gefaler'sche Erben, Metzingen, Einrichtung zur Behandlung von Faser-gebilden unter Ausschluss von Luft. Die Behandlung von Faserstoffen oder Faserge-bilden mit der Färbeflotte soll unter Ausschluss der Luft erfolgen und die Flotte in einem an das Färbegefäß angeschlossenen, luftdicht verschließbaren Gefäß bei voll-ständiger Abwesenheit von Sauerstoff hergestellt werden. Jedes hierbei angewendete Gefäß nebst Rohrleitung kann mittels einer Pumpe entlüftet und sodann nach Be-darf mit einem chemisch unwirksamen Gase gefüllt werden. Die Einrichtung besteht im wesentlichen aus drei Gefäßen, die unter einander wie auch mit einer Pumpe durch mit Ventilen versehene Rohrleitungen in Verb. stehen, und zwar aus einem Füllgefäß, einem Flottenbehälter und einem Färbgefäß, durch welche die Flotte in

beliebig wechselnd kreisender Richtung hindurch geleitet werden kann. (Patentbl. 18. 859. DRP. 94 882. 21/9. 95.)

Axel Krefting, Christiania, *Verfahren zur Herstellung der technisch wichtigen organischen Stoffe der Tangarten*. Der Tang (*Laminaria*) wird mit verdünnter, 1- bis 5% Salz- oder Schwefelsäure behandelt, wodurch der an die Tangsäure gebundene Kalk zugleich mit allen wasserlöslichen Salzen und organischen Stoffen gelöst wird. Die nach dem Auswaschen zurückbleibende M. kann direkt oder nach Zusatz von Alkalien als Waschmittel benutzt werden; sie eignet sich auch als Bindemittel für die Papierfabrikation und als Ersatz der Stärke zu Appreturzwecken. (Patentbl. 19. 26. DRP. 95 185. 4/7. 96.)

Kinzlberger & Co., Prag, *Darstellung eines schwarzen Azofarbstoffes auf der Faser aus β -Naphthol und Diamidodiphenylamin*. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß diejenigen Diazoverbindungen, welche in der Parastellung zur Diazogruppe eine Imidogruppe besitzen, sich durch große Beständigkeit auszeichnen. Unter diesen Diazoverbindungen eignet sich die Tetrazoverb. des p-p-Diamidodiphenylamins besonders zur Herstellung von Schwarz auf der mit β -Naphthol-Natrium geklotzten Faser. Durch Kupfern mittels heißer Kupfervitriollsg. wird das Schwarz lichtecht. (Patentbl. 19. 25. DRP. 95 205. 23/6. 96.)

Nahrungsmittel. Arthur Liebrecht, Breslau, *Verfahren zur Herstellung eines gebäckähnlichen Nährpräparates aus Casein und Fett*. Casein, bezw. Paracasein oder auch Caseinsalze werden mit tierischem oder pflanzlichem Fett innig gemischt und alsdann höheren Temperaturen 150—200° ausgesetzt. (Patentbl. 18. 842. DRP. 94 406. 1/6. 96.)

Emil Meyer, Berlin, *Denaturierung von Stein- und Siedesalz mittels Melasse*. Als Denaturierungsmittel für Stein- und Siedesalz (Chlornatrium) wird Melasse verwendet. Das Salz kann das gleiche Gewicht Melasse aufnehmen. (Patentbl. 18. 842. DRP. 94 642. 16/5. 96.)

Carl Waldemann, Cöslin, *Verfahren zum Räuchern von Aalen und ähnlich gestalteten Fischen*. Aale und dergl. werden ohne Enthäutung und Entgrätung in einen Darm oder in eine Hülle eingeschlossen und mit dieser geräuchert. (Patentbl. 19. 16. DRP. 94 743. 21/11. 96.; Zus.-Pat. zu 90 963. 31/5. 96.)

Käthe Schönau, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Fischwurst-Konserven*. Zerkleinertes Fischfleisch wird mit einer in der Kälte gelatinierenden Brühe gesättigt und in Wurstdärmen erst einer h. und dann einer k. Räucherung unterworfen. Die Brühe kann aus den Fischgräten, zweckmäßig unter Zusatz von Gewürzen gewonnen werden. (Patentbl. 19. 16. DRP. 94 744. 5/1. 97.)

P. H. Löhmann, Kopenhagen, *Transportieren von lebenden Fischen in einem Behälter aus wasserdichtem Stoff*. Der zum Transportieren von lebenden Fischen dienende Behälter ist aus wasserdichtem Stoff (zweckmäßig aus ölgetränkter Leinwand, sogenannter „Persennig“) gebildet und wird direkt in einem Fahrzeug, z. B. einem Eisenbahnwagen, aufgehängt oder mit Hilfe eines zusammenlegbaren Gerüsts aufgestellt. (Patentbl. 19. 33. DRP. 94 746. 4/3. 97.)

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur fraktionierten Sterilisierung von Nahrungsmitteln*. Das Verf. zur fraktionierten Sterilisierung wird dadurch gekennzeichnet, daß man in der Erwärmung über die Temperatur von 55° nicht hinausgeht und beim Sterilisieren von Fleisch u. dgl. S. zusetzt, beim Sterilisieren von Früchten aber den Sauerstoff, bezw. die atmosphärische Luft ausschließt. (Patentbl. 18. 842. DRP. 94 747. 7/3. 97.)

Gärungsgewerbe. Heinrich Ludwig Kefaler, Oberlahnstein a. Rh., *Imprägnierapparat für Wein u. dgl.* (Patentbl. 18. 848. DRP. 94 389. 17/10. 96.)

Carl Pieper, Berlin, *Pneumatische Maktrommel mit Berieselungsvorrichtung*. Am inneren Trommelumfang sind Berieselungsröhren angeordnet, deren Wasserzufluß-

ventile nur geöffnet werden, wenn die Röhren bei der Trommeldrehung in den Leerraum oberhalb des zu behandelnden Getreides gelangen. (Patentbl. 18. 832. DRP. 94 488. 24/7. 96.)

Valentin Lapp, Leipzig-Lindenau, *Verfahren zur Gewinnung von hülsenfreier, roher, unverzuckerter Maische auf nassem Wege*. Fein geschrotetes Malz wird in W. von so niedriger Temperatur (30—40°) eingemaischt, daß die zur Verflüssigung und Verzuckerung nötige Diastase, aber nicht die Extraktivstoffe der strohigen Hülsen in die Maische gelangen. Die Hülsen werden sodann mit Hilfe von Sieben auf nassem Wege entfernt, und die hülsenfreie Maische wird in bekannter Weise zu Würze weiter verarbeitet. (Patentbl. 18. 832. DRP. 94 489. 9/10. 96.)

Joh. Eduard Lang, Bern, *Verfahren zum Denaturieren von Spiritus mittels Acetonöle*. Als Denaturierungsmittel dienen die über 81° siedenden höheren Homologen des Dimethylketons und Äthylmethylketons (sog. Acetonöle). (Patentbl. 18. 859. DRP. 94 627. 5/5. 96.)

Carl Michaelis, Berlin, *Verfahren, um Korke dicht schließend zu machen*. Der mit dem Glas in Berührung tretende Teil der Mantelfläche des Korkes, bezw. eine geeignet breite Ringfläche derselben wird derartig gebrannt oder mit Beizen behandelt, daß an Stelle der Oberfläche von sammetartiger Beschaffenheit eine solche von stumpfem Aussehen, die die Adhäsion am Glase begünstigt, entsteht. (Patentbl. 19. 19. DRP. 94 723. 18/2. 97.)

Francisco Ivison, Jerez de la Frontera, Spanien, *Verfahren zur Auswitterung von Fässern*. Die Auswitterung geschieht durch Behandeln der Fässer mit ammoniakhaltigem Dampf. (Patentbl. 19. 25. DRP. 94 842. 13/8. 96.)

Tauer und Bornstein, Berlin, *Die Verwendung von Glaskörpern mit rauher Oberfläche zum Klären von Bier*. An Stelle der aus Thon u. dgl. hergestellten porösen Körper mit rauher Oberfläche, welche u. a. bisher zum Klären des Bieres verwendet worden sind, werden Glaskörper mit rauher Oberfläche benutzt, welche sich vor den Thonkörpern durch ihr indifferentes Verhalten gegenüber dem Biere auszeichnen. (Patentbl. 19. 25. DRP. 94 843. 20/1. 97.)

Heinrich Schowell, Magdeburg-Sudenburg, *Verfahren zur Verarbeitung von Lupinen für die Hefenfabrikation*. Man läßt auf die Lupinen angesäuertes W. oder angeäuert, verd. Melasse bei etwa 55° C. einwirken und erneuert diese Fl. in bestimmten Zeiträumen, um auf diese Weise das Peptonisieren möglichst sämtlicher Eiweißstoffe zu bewirken. Der so gewonnene Saft dient als Nährlösung für die Hefe. (Patentbl. 19. 25. DRP. 94 844. 2/6. 97.)

Zucker. Georg Kafsner, Münster i. W., *Verfahren der Abscheidung von Zuckerarten als Bleisaccharate durch Filtration*. Man filtriert die Lsg. von Rohrzucker oder Glykose systematisch durch feuchte Schichten oder Fällungen aus Bleioxyd, Bleioxydhydrat oder Verbb., welche diese Körper liefern, z. B. Plumbite der Alkalien oder Erdalkalien, Bleisuboxyd oder Calciumplumbat, indem man die schweren bleihaltigen Schichten auf Siebplatten lagert und durch ein Rührwerk in Bewegung erhält, besonders am Anfang der Filtration. Man kann dabei ein beiständiges Anwachsen der in die Bleisaccharate übergehenden breiförmigen M. beobachten, welche in den am längsten durchströmten Gefäßen, schließlich bis fast zum oberen Teil des Filtergefäßes reicht. Der erhaltene Bleisaccharatbrei kann in der Kammer selbst ausgewaschen werden. Gewöhnliche Melasse wird dem Verf. ohne weiteres unterworfen, saure Melasse wird vorher mit Kalk neutralisiert. Man kann das Verf. auch zur Trennung von Rohrzucker und Glykose benutzen, da letztere viel leichter als erstere von Bleioxyd gebunden wird, und dabei in den zuerst durchflossenen Schichten nur die Glykose bleibt. (Patentbl. 18. 846. DRP. 94 127. 18/7. 95.)

Otto Wiedhan, Hamburg, *Vorrichtung zur Entleerung von Melassebehältern u. dgl.* (Patentbl. 18. 881. DRP. 94 214. 5/3. 96.)

Franz May, Hatschein in Mähren, *Sand- und Steinfänger für Rübenschwemmen*. In dem Schwemmkanal sind zur Ablagerung der spez. schweren Sinkstoffe dienende Mulden angeordnet, deren Endflächen durch Gitter und dahinter befindliche, ausgebaute Klappen gebildet sind. Beim Öffnen der Klappen verlassen die kleineren, durch das Gitter gehenden Sinkstoffe den Schwemmkanal, während durch plötzliches Schließen der Klappen ein Luftstoß erzeugt wird, der die vor dem Gitter angesammelten Rüben weiter befördert und so ein Weiterarbeiten der Einrichtung ermöglicht. Die größeren vor dem Gitter sich ansammelnden Sinkstoffe werden von Zeit zu Zeit nach Ausserbetriebsetzung des Schwemmkanaals entfernt. (Patentbl. 18. 882. DRP. 94300. 23/10. 96.)

D. B. Morison, Hartlepool, England, *Verdampfungsapparat*. Der Verdampfungsapparat besteht aus zwei oder mehreren über einander angeordneten Heizschlangenabteilungen, deren Verbindungsleitungen mit zweckmäßigen, erforderlichenfalls verstellbaren Verengungen versehen sind. (Patentbl. 18. 846. DRP. 94 409. 14/11. 96.)

Georg Ranson, Phalempin, Nord, Frankreich, *Form zur Herstellung von Zuckertafeln oder -blöcken*. (Patentbl. 19. 38. DRP. 84 866. 5/6. 96.)

Jules Ragot, Paris, *Verfahren zum Vorscheiden von Rohsaft auf kaltem Wege, genannt „kalte Scheidung“*. Der Rohsaft wird mit nur so viel Kalk versetzt, daß das Filtrat einer Probe des Gemisches mit Zuckerkalklösung keinen Nd. mehr giebt (etwa 2—2,5 g Kalk auf 1 l Rohsaft), und der sich bildende schwer filtrierbare Nd. wird unter Zusatz von Kieselguhr abfiltriert. Der Filtrierückstand wird durch Erhitzen auf Rotglut wieder belebt, wobei er sich in ein Gemisch von Kalk, Kieselguhr und Kohle umwandelt. (Patentbl. 19. 38. DRP. 94 867. 27/1. 1897.)

Carl Faber, Aderstedt, *Auffangvorrichtung für Diffuseurdeckel*. (Patentbl. 19. 38. DRP. 94 868. 2/3. 1897.)

Carl Dobrin, Berlin, *Verfahren der Verarbeitung von Sorghumarten auf weisse Stärke und Nebenprodukte*. Die Körner der Sorghumarten, welche sich auch in den deutschen Kolonien in großer Menge finden, konnte man bisher nicht auf Stärke verarbeiten, weil sie bei dem gebräuchlichen Verf. hartnäckig einen tiefroten oder rotgelben Farbstoff zurückhalten. Nach dem neueren Verf. werden die ganzen oder gebrochenen Körner mit einer verd. Lsg. von Alkalisuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd und Alkalihydrat behandelt, dann mit W. gewaschen und mit S. oder Natriumbisulfat behandelt, worauf die Stärke und die Rinde in üblicher Weise, z. B. durch Schlämmen oder Sichten, von einander getrennt werden. Vereinigt man die erhaltene alkal., tiefbraun gefärbte Lauge mit der sauren Lauge, so fällt ein Nd. von Kleber, welcher durch Alkali aus dem Rohstoff extrahiert war und als Viehfutter oder als stickstoffhaltiges Düngemittel benutzt werden kann. (Patentbl. 19. 38. DRP. 94 954. 29/1. 1896.)

Photographie, Reproduktion. Daniel Romaine van Riper, Amsterdam, *Ofen zum Verbrennen, bezw. Veraschen photographischen Papiers*. Der Ofen besteht aus einem Mantel, unter dessen Decke zwei durch Zwischenräume von einander getrennte Kappen angeordnet sind, und deren oberste in den Schornstein des Ofens mittels eines Siebeinsatzes hineinragt, in der Weise, daß die erzeugten Aschenteile gegen ein Entführen infolge des Schornsteinsuges durch die beiden Kappen und den Siebeinsatz gesichert werden. (Patentbl. 18. 865. DRP. 94 706. 30/9. 1896.)

Wilhelm Brings, Hannover, *Verfahren zur Herstellung eines matten Grandes für Diaphanien*. Als Grund zwischen Glas- und Abziehbild wird zur Vermeidung spiegelnder Effekte statt der üblichen Schicht von leichtflüssigem Firnis eine solche von strengflüssigem verwandt. (Patentbl. 18. 834. DRP. 94 737. 18/8. 1896.)

Sprengstoffe. Max Bielefeldt, Wittenberg, *Verfahren zum Gelatinieren von Nitrokörpern*. An Stelle des nach Patent 93 351 zum Gelatinieren gebrauchten Chlorschwefels lassen sich auch andere Verbb. des Schwefels verwenden, wie z. B. Schwefeltetrachlorid oder Schwefeloxychloride. (Patentbl. 19. 22. DRP. 95 390. 1/4. 1897; Zus.Pat. zu 93 351 23/5. 96. vgl. 97. II. 928.)

Apparate.

J. Arthur Wilson, *Ein verbesserter Überhitzer für Laboratoriumszwecke*. Statt ein Kupferrohr, durch welches die Wasserdämpfe streichen, direkt mit der Flamme zu überhitzen, bringt man es in ein Paraffinbad. (Chem. News 77. 25. 21/1.) BODL.

Otto Bleier, *Über neue Meßpipetten und Meßbüretten*. (Weitere Mitteilung.) Verfasser bemerkt zuerst, daß die Abbildung zur ersten Mitteilung (Chem.-Ztg. 21. 1028; C. 98. I. 365) insofern nicht ganz entsprechend ist, als die Verbindungstücke zwischen den einzelnen Erweiterungen daselbst zu kurz erscheinen. Aus technischen Gründen ist nämlich die Herstellung derartiger Erweiterungen von bestimmtem Inhalt ziemlich schwierig, wenn kein Spielraum zwischen denselben ist, und würden den Apparat verteuern. Leicht wäre die Herstellung, wenn die einzelnen Räume nicht genau 10 ccm, sondern eine beliebige, genau ermittelte Quantität enthalten, was jedoch der Vf. wegen der unbequemerer Rechnung nicht für gut hält.

Dann giebt Vf. einen App. (Fig. 47) an, der zur genauen Abmessung beliebiger Mengen von destilliertem W. (z. B. zur Herstellung von Normalfl.) dient. Auf einem erhöhten Brett steht die Vorratsflasche A. Der lose Schlauch *s* dient zur Entnahme nicht gemessener Wassermengen. Ein anderer, ebenfalls mit Quetschhahn versehener Schlauch speist die an einem Stativ befestigte Meßbürette B. Dieselbe faßt 400 ccm, und zwar in dem graduirten Teile *a*—*b* 25 ccm, in den Räumen *b*—*c*, *c*—*d*, *d*—*e* und *e*—*f* 25, 50, 100 und 200 ccm. Auf das obere Ende der Bürette ist ein Schlauch aufgesteckt, welcher mit Hilfe eines T-Rohres zu dem mit Quetschhahn *m* versehenen Schlauchstück und zu dem Druckballon C führt. Will man z. B. 946,75 ccm abmessen, so entleert man zweimal die vollständig gefüllte Bürette (800) dann einmal den Raum *e*—*d* (100). Dann läßt man *d*—*c* in ein anderes Gefäß fließen u. nimmt nun von *c* ab die noch fehlenden 46,75 ccm. Diese Vorrichtung soll im Allgemeinen sowohl Maßkolben als auch Vollpipetten entbehrlich machen. (Chem.-Ztg. 22. 59—60. 26/1.)

II. 1.

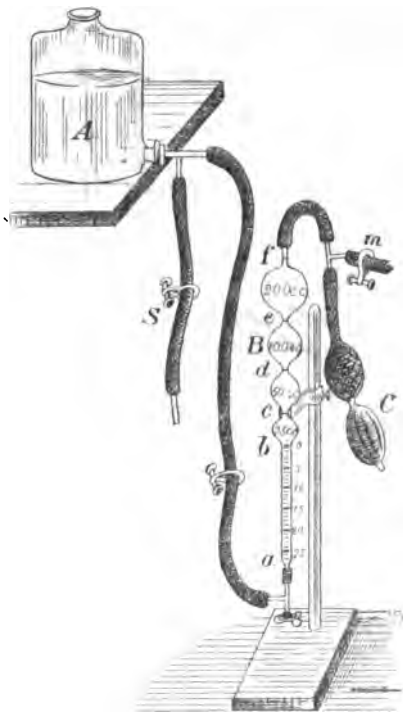


Fig 47.

W. Wicke, Über Neuerungen an Polarisationsapparaten. Vf. erläutert die verschiedenen Arten der sogenannten *Zirkularapparate* älterer Konstruktion mit ihren Fehlerquellen und die zur Vermeidung der letzteren eingeführten Modifikationen (Halbschattensysteme). Dem LIPPICH'schen Polarisator, der bisher fast nur bei App. für rein wissenschaftliche Unterss. angewendet wurde, wird man künftighin auch in der Praxis größeren Wert beimessen. Eine Vervollkommnung in der Optik der Polarisationsapp. besteht in der Dreiteiligkeit des Gesichtsfeldes, die demselben eine bisher unerreicht hohe Empfindlichkeit verleiht. Bei diesem System kommen zwei scharfkantige Halbprismen zur Verwendung.

Die für weißes Licht verwendbaren *Apparate mit Keilkompensation* (SOLEIL-VENTZKE, SOLEIL-SCHREIBLER) besitzen ebenfalls einige Mängel; die Anwendung des gewöhnlichen LIPPICH'schen und des dreiteiligen Polarisators stellt in bezug auf die Empfindlichkeit bei den Halbschattenapp. mit Keilkompensation eine Verbesserung in derselben Weise dar, wie bei den Zirkularapp.

Andere Verbesserungen beziehen sich auf den mechanischen Teil der App., wie Stabilität. Erwähnt werden die Konstruktionen, die die Unterss. von Substanzen in stark erhitztem oder gekühltem Zustande zulassen, ferner bei den Keilkompensationsapp. die Verwendung von Nickelinskalen statt der Elfenbeinskalen, welche letztere bei anormalen Witterungs- oder Temperaturverhältnissen sich ausdehnen oder zusammenziehen, während die Nickelinskalen unverändert bleiben. Die Einführung der letzteren hatte eine weitere Neuerung in Gestalt der Skalenbeleuchtungsvorrichtung im Gefolge, welche eine äußerst bequeme Ablesung gestattet. — Von den Zubehörs teilen haben in erster Linie die Beobachtungslampen Verbesserungen erfahren, so z. B. die Vorrichtung für die Aufnahme des Kochsalzes bei Natriumlicht, die Einführung des elektrischen u. Gasglühlichtes. Ferner sind bei Beobachtungsröhren die Verschlüsse verbessert worden durch Benutzung der LANDOLT'schen Konstruktion (aufschiebbarer, federnder Deckel). Eine erst kürzlich entstandene Neuerung besteht in dem Vorhandensein einer Erweiterung in der Mitte des Rohres außerhalb des zentralen Durchsichtsräume, welche zur Aufnahme einer in der Röhre etwa mit eingeschlossenen Luftmenge dient. Schließlich erinnert Vf. an die *Normalquarzplatten*, die mit ihrem Drehungswerte bezeichnet sind und daher jederzeit eine Kontrolle der Polarisationsapp. gestatten.

Vf. weist bezüglich der Harnunters. auf die Birotation des Traubenzuckers hin. Man soll den wirklichen Wert einer Traubenzuckerlag. erst dann ermitteln, wenn die letztere mindestens 24 Stunden alt ist. — Die WILD'schen Röhren mit einer Röhrenlänge von 198,4, resp. 99,2 mm geben ein zu hohes Resultat. Auf Grund der von TOLLENS ermittelten und als richtig erkannten Drehungskonstante für Harn-, resp. Traubenzucker muß behufs direkter Ablesung des Prozentgehaltes bei App. mit Kreisteilung die Länge der Beobachtungsröhre 188,6, resp. 94,3 mm betragen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 8. 7—15. [6/11.*] D. Pharm. Ges. Berlin.) PROSKAUER.

Th. Schlösing (Sohn), Bestimmung der Dichte von Gasen an sehr kleinen Volumen. Bringt man in ein U-Rohr drei Fll., deren schwerste mit den beiden anderen, die sich in getrennten Schenkeln befinden, nicht mischbar ist, so wird man aus dem vertikalen Abstand der Oberflächen der schwersten Fl. in beiden Schenkeln u. ihrem D. die relative Dichte der beiden anderen Fll. berechnen können. Das gleiche ist möglich, wenn man statt der Fll. Gase wählt; nur muß man, um die Diffusion möglichst zu verringern, die Röhren eng wählen. Das hat den besonderen Vorteil, daß man mit kleinen Gasmengen ziemlich genaue Bestimmungen des D. von Gasen ausführen kann. Für die Bestimmungen dient der App. Fig. 48. Die beiden Röhren A und B von 2—2,5 mm innerem Durchmesser und 1,1—1,6 m Länge können durch den Dreiweghahn F miteinander oder mit dem Quecksilberreservoir R verbunden

werden. Habe das zu untersuchende Gas G z. B. geringeres D. als Kohlendioxyd, und löse es sich nicht in konz. Kalilauge, so füllt man durch Heben u. Senken des Quecksilbergefäßes bei geeigneter Stellung von F den Schenkel B mit dem Gase G und den Schenkel A mit Kohlendioxyd. Stellt man darauf bei F die Verb. zwischen A und B her, so fällt die Kohlensäure und verdrängt etwas von dem Gase G bei b , während Luft bei a in das Rohr A eintritt. Um die Diffusion möglichst einzuschränken, schließt man an b ein mit dem Gase G gefülltes horizontales Rohr an.

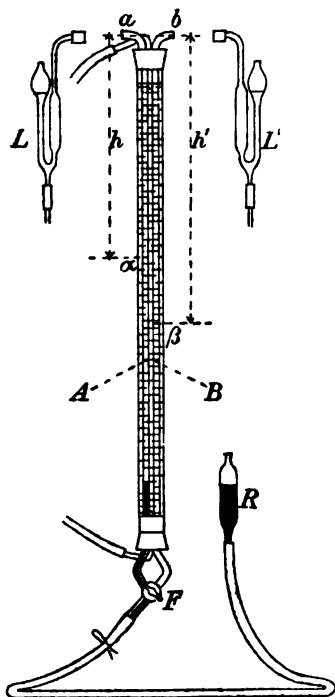


Fig. 48.

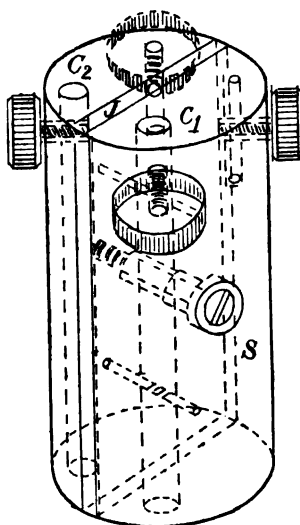


Fig. 49.

Gleichgewicht stellt sich erst nach einigen Minuten her. Man schließt dann A u. B bei F von einander ab und verbindet a und b mit den Absorptionsröhren L u. L' , die mit Kalilauge gefüllt sind. Durch Heben u. Senken von R absorbiert man aus jedem Schenkel die Kohlensäure. Indem man L u. L' als Manometer benutzt, hebt man R bei gesperrter Verb. zwischen A u. B so weit, daß das nicht absorbierte Gas in beiden Schenkeln unter Atmosphärendruck steht. Sind die Quecksilberoberflächen α und β , so stellen sie die Orte dar, an denen sich die Kohlensäure mit der Luft u. mit dem Gase berührt hätte, wenn Diffusion ausgeschlossen wäre. Sind h und h' die vertikalen Abstände von α und β vom Mittelpunkt von b und sind d , d' und δ die Dichten von Luft, Gas G und Kohlendioxyd im trockenen Zustande bei dem Druck und der Temperatur des Vers., so ist:

$$h' d' = h d + (h' - h) \delta.$$

Man kann, auch wenn man die Gase im feuchten Zustande und bei beliebigem Druck und beliebiger Temperatur gemessen hat, für d , d' und δ die Werte einsetzen, die sich auf die trockenen Gase bei 0° u. 760 mm beziehen. Es genügen 6—10 ccm

Gas für eine Bestimmung. Die Resultate von Kontrollmessungen werden später mitgeteilt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 220—23. [17/1.*]) BODL.

Richard Lorenz, Elektrodenhalter. Der vom Vf. konstruierte Elektrodenhalter, welcher sich durch seinen billigen Preis (Fr. 3,50) auszeichnet, besteht (s. Fig. 49) aus zwei von einander isolierten Cylinderhälften C_1 und C_2 , zwischen denen das Isolierungsmittel J liegt, die durch die isoliert geführte Schraube S fest miteinander verbunden sind. Jede Cylinderhälfte besitzt zwei Bohrungen; die eine, durch den ganzen Cylinder hindurchgeführt mit etwas weiterem Loche, dient zur Aufnahme des Stiftes, an welchem die Elektrode befestigt ist, die andere verrichtet den Dienst einer Klemmschraube zur Stromzuführung, sowie event. zur gleichzeitigen Anbringung der Zweigleitung für das Voltameter. Die Entfernung der Elektroden in diesem Halter ist gerade auf 1 cm bemessen. Beim Gebrauch spannt man den Halter in die Klammer eines gewöhnlichen Stativs. Bezugsquelle des App.: Mechaniker ALBERT JÖGER, Zürich V, Zeltweg 83. (Z. f. Elektrochemie 4. 359. 5/2. Zürich. Elektrochem. Lab. des Polytechnikums.) MEYER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

N. Menshutkin, Zur Kenntnis der aliphatischen Kohlenstoffketten. I. Geschwindigkeit der Umsetzung aliphatischer Amine mit Bromallyl. Die Versa. wurden so ausgeführt (vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 444), daß 2 Mol. Amin mit 1 Mol. C_3H_5Br in 15-facher Verdünnung mit Bzl. auf 100° erhitzt wurden; die Konstante k wurde aus der Formel:

$$k = \log \frac{A - \frac{x}{2}}{A - x} \cdot \frac{1}{t}$$

(vgl. Z. physik. Chem. 17. 193; C. 95. II. 277) berechnet und ergab folgende Werte (mit 10^6 multipliziert):

Methylamin.	8302	Pentylamine:	
Äthylamin	3807	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. . .	3790
Propylamine:		$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH \cdot CH_3)_2$. . .	2985
$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	3783	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. . .	—
$NH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	1257	$NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. . .	1189
Butylamine:		$NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. . .	672
$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	3886	$NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$. . .	586
$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	2759	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$	—
$NH_2 \cdot OH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$	1240	$NH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	270
$NH_2 \cdot C(CH_3)_3$	314	n-Heptylamin	3537

Aus der Tabelle lassen sich folgende Regelmäßigkeiten erkennen: 1. Die B. einer Kohlenstoffkette, in welcher die C-Atome durch einfache Bindung verkettet werden, geschieht unter starker Verringerung der Umsetzungsgeschwindigkeit; vgl. Methyl- u. Äthylamin. — 2. Die offene C-Kette ist dadurch gekennzeichnet, daß für ein und dasselbe Amin die Geschwindigkeitskonstante für Brommethyl (Z. physik. Ch. 17. 228; C. 95. II. 277) immer einige Male größer ist, als für Bromallyl; vgl. Methylamin k für OH_2Br = 31910, für C_3H_5Br = 8302 etc. Für aromatische Amine gilt jedoch gerade das Gegenteil. — 3. Eigenschaften der Hauptkette. Ist einmal die kleinste offene C-Kette zu stande gekommen, so erfolgt deren Verlängerung unter geringem Geschwindigkeitsverlust; vgl. die Reihe der normalen Amine. Die Größe von k (3600 bis 3800) kann deshalb zur Erkennung normaler primärer Amine verwertet werden;

desgleichen wird k für Amine der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \dots$ zu etwa 1200, für solche zum Typus $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \dots$ zu etwa 290 gefunden etc. (vgl. die Tabelle); es besitzen also alle Ordnungen isomerer Amine eine ihrer Struktur entsprechende, konstante Umsetzungsgeschwindigkeit. — 4. Der Eintritt von Seitenketten in die Hauptkette setzt die Umsetzungsgeschwindigkeit herab, u. zwar im Verhältnis der Zahl der Seitenketten u. ihrer Entfernung von der Aminogruppe; es ergab sich das Dekrement der Geschwindigkeit für das α -C-Atom hierbei = 2600, für das β -C-Atom = 1100, für das γ -C-Atom = 800 etc. Der Eintritt längerer Seitenketten, z. B. Äthyl, setzt die Geschwindigkeit stärker herab, als der von kürzeren, z. B. Methyl. Tritt die gleiche Seitenkette mehrmals ein, so ist das Dekrement der Umsetzungsgeschwindigkeit grösser, wenn dies an demselben C-Atom geschieht, als wenn es an verschiedenen geschieht; z. B. k für $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 586, für $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 270.

II. Geschwindigkeitskonstanten der Esterifikation der aliphatischen Alkohole. Für die Umsetzungsgeschwindigkeit mit Essigsäureanhydrid wurden die folgenden Konstanten ermittelt:

Methylalkohol	11180	Butylalkohole:	
Äthylalkohol	5420	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	4650
Propylalkohole:		$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	4010
$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	4800	$\text{HO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	1230
$\text{HO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	1480	$\text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	91
n-Heptylalkohol:		Caprylalkohol:	
$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$	3930	$\text{HO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_3$	916

Man ersieht aus der Tabelle, daß hier die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten, wie für die Umsetzung der primären aliphatischen Amine mit Bromallyl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2775—84. 13/12. [18/11.] 1897.)

STELZNER.

N. Menshutkin, *Über die Regelmäßigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen*. (Vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. Sitzungsbericht 2/10.; C. 97. II. 1067.) Für isomere aliphatische Verbb. der Formel $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \dots \text{CH}_2$, wobei $\text{X} = \text{OH}$, J , $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, NH_2 oder HOOC sein kann, haben sich bezüglich der Kpp. die gleichen Gesetzmäßigkeiten ergeben, wie für die Umsetzung der primären aliphatischen Amine mit Bromallyl und die Esterifizierung der Alkohole (vgl. das vorstehende Ref.). Es besitzen durchgängig von den isomeren Verbb. die mit normaler C-Kette den höchsten Kp.; der Kp. sinkt in dem Maße, wie sich die substituierenden Gruppen dem X nähern; größere Seitenketten drücken den Kp. stärker herab, als kleinere, etc. — Dies gilt ferner ganz allgemein für Substanzen vom Typus $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \dots \text{CH}_2 \cdot \text{Y}$, u. auch für solche Verbb., wie z. B. die Glykole, in welchen $\text{X} = \text{Y}$ ist. — Vf. zeigt ferner, wie man unter Benutzung seiner Tabellen, die sich im übrigen nur auf bereits in der Litteratur vorhandene Angaben stützen, die Kpp. von noch unbekannten Körpern voraussagen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 80. 2784—91. 13/12. [18/11.] 1897.)

STELZNER.

I. Traube, *Über Molekulargewichte fester Stoffe*. Vf. hat früher gezeigt, daß das Molekularvolum einer gasförmigen oder fl. Substanz gleich ist der Summe der Atomvolum (Schwingungsräume), vermehrt um das molekulare Kovolum, und zwar sind die Atomvolum für beide Aggregatzustände gleich, dagegen das molekulare Kovolum verschieden (für Gase bei 0° und 760 mm Druck im Mittel 22 300, für Fl. 24,5 ccm). In vorliegender Arbeit werden die Volumverhältnisse bei festen Stoffen untersucht. Aus einer im Original tabellarisch zusammengestellten Reihe von Verbb. berechnet sich das mittlere Volum der Methylgruppe in festen Körpern zu 16,66; für

Fl. war der entsprechende Mittelwert zu 16,2 gefunden worden, so daß die Atomvolumen in allen drei Aggregatzuständen gleich oder nahezu gleich sind. Hiervon ausgehend, berechnet Vf. nun aus den für den fl. Zustand bestimmten Atomvolumen das molekulare Kovolum für eine Reihe fester, organischer Verbb. Die erhaltenen Werte schwanken zwischen 10,0 u. 19,1. Da der normale Wert des molekularen Kovolums für den fl. Zustand bei 15° = 25,9 ccm ist, u. das Kovolum der festen Verbb. in den meisten Fällen sich nicht sehr weit von der halben Größe dieses Wertes entfernt, schließt Vf., daß sich bei der Erstarrung einer Fl. die Moleküle associieren, und zwar bestehen nach den gemachten Beobachtungen die festen organ. Stoffe meist aus Doppelmolekülen. Das gleiche Verhältnis berechnet sich aus einer Anzahl optisch-aktiver SS., für die WALDEN die nötigen Werte bestimmt hatte, und folgert hieraus der Vf., daß das normale Kovolum aller festen, organischen Stoffe gleich demjenigen im fl. Zustande gesetzt werden darf.

Für anorganische feste Stoffe ist die Berechnung der Associationsfaktoren und des Molekulargewichts weniger genau durchführbar, weil die Atomvolumen noch nicht genau genug bekannt sind. Vf. berechnet für einige Salze die genannten Werte aus dem molekularen Lösungsvolum und der Ionisationskonstante und findet, daß die aus zwei Ionen bestehenden Salze zum größten Teil bimolekular, die Salze aus drei Ionen meist monomolekular sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 130 bis 137. 14/2. [10/1.*] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

I. Traube, *Über osmotischen Druck u. elektrolytische Dissociation*. Vorliegende Publikation ist ein Auszug einer früher veröffentlichten Arbeit des Vf.'s (WIEDERMANN's Ann. 62. 401; C. 98. I. 301). Dem früheren Referat ist nachzutragen, daß die Zahl der Wasserteilchen, mit welcher ein in verd. Lsg. befindliches Molekül unter Kontraktion eine wechselnde Bindung eingeht, für alle nicht leitenden Stoffe gleich groß und für gel. Elektrolyte proportional der Anzahl der Ionen wechselnd angenommen wird. Zur Erklärung seiner Angaben führt Vf. die Hypothese an, daß ein Molekül eines beliebigen Nichtleiters bei der Lsg. in einem beliebigen Lösungsmittel in verd. Lsg. in einem gegebenen Moment immer nur mit einem Teilchen des Lösungsmittels in Bindung tritt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 154—59. 14/2. [19/1.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

I. Traube, *Erwiderung an Herrn H. Jahn*. Vf. beabsichtigt, die Haltlosigkeit der Einwände JAHN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2982; C. 98. I. 302) nachzuweisen. Die Formel von POYNTING sei von JAHN falsch korrigiert worden, auch seien die thermodynamischen Einwände des genannten Autors unzutreffend. Auch nach des Vf.'s Anschauungen folge in bezug auf die thermodynamische Formel:

$$\frac{n_1}{n} = K \cdot \frac{p_0 - p}{p_0}$$

für Elektrolyte eine Vergrößerung von n_1 , d. h. der Zahl der gel. Moleküle. Da er gar nicht die Existenz stabiler Hydrate behaupte, sei auch der sich auf ein Hydrat $\text{NaCl} + z. B. 2800 \text{ H}_2\text{O}$ beziehende Einwand haltlos. Die Anwendbarkeit der OSTWALD'schen Formel auf Legg. starker Elektrolyte müsse erst von Herrn JAHN bewiesen werden. Für die Richtigkeit der Annahme des Vf.'s, sowie POYNTING's spreche auch eine Folgerung VAN DER WAALS', „daß der Attraktionsradius dem Abstände der Centra der Moleküle beim Stoß gleichzusetzen ist“, u. „daß die Anziehung sich besonders bei der Berührung geltend macht“. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 160—62. 14/2. [19/1.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Anorganische Chemie.

V. Thomas, *Beitrag zur Untersuchung einiger Metallhaloidsalze*. Die Arbeit enthält eine eingehende Darlegung von Versuchen des Vf.'s über die Einw. von Stickoxyden auf Wismut-, Zinn- u. Eisensalze. Über die Einzelheiten dieser Unters. ist bereits in mehreren Abhandlungen früher (95. I. 680; II. 349. 524. 1068; 96. I. 415. 742. 835; II. 15. 413. 416; 97. I. 14. 581; vgl. auch 97. II. 964) berichtet worden. Aus diesen Vers. ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

I. Stickoxyd, NO, verbindet sich mit verschiedenen Metallhaloidsalzen unter B. von amorphen und krystallinischen *Nitrosoverbindungen der Halogenmetallsalze*. Dieselben werden bei Einw. von W. und anderen Substanzen und beim Erhitzen zersetzt. Im Vakuum und in trockener Luft sind sie unverändert haltbar. Folgende Verbb. wurden dargestellt: $(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)_n\text{NO}$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{NO}$, $(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)\text{NO}$, $(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)_n \text{ oder } _n\text{NO}$, $(\text{Fe}_2\text{Br}_6)_n \text{ oder } _n\text{NO}$.

II. Stickstoffdioxyd, NO_2 , giebt in der Kälte mit den Haloidsalzen analoge Doppelverbindungen: $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NO}_2$, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{NO}_2$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{NO}_2)_n$, $(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)_n\text{NO}_2$, $(\text{Fe}_2\text{Br}_6)_n\text{NO}_2$. Die Nitroverbindung von Chlorsinn giebt beim Erhitzen das Doppelchlorid $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{NOCl})_4$.

III. Stickstoffdioxyd wirkt in Lsg. nicht in gleicher Weise, wie bei der Einw. auf trockenem Wege. Es verhält sich als Oxydationsmittel. Die *Zinnsalze* geben in Chloroformlsg. amorphe Substanzen von der Zus. $(\text{SnCl}_4)_n\text{SnOCl}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$, $(\text{SnOBr}_2)_n \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ u. $(\text{SnO}_2)_n \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbb. können als *chlorierte und bromierte Zinnnitrate* betrachtet werden. Die gechlorte Verb. giebt beim Erhitzen das Doppelchlorid $(\text{SnCl}_4)_n(\text{NOCl})_4$.

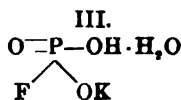
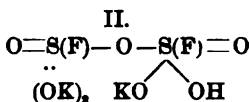
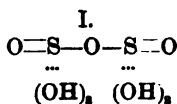
IV. Stickoxyd verhält sich den Chloriden u. Bromiden gegenüber als Reduktionsmittel. Es eliminiert das Halogen unter B. von Stickstoffoxychloriden u. -oxybromiden. So reduziert das NO z. B. Ferrichlorid und -bromid bei niedriger Temperatur.

V. Stickstoffdioxyd verhält sich den Chloriden und Bromiden gegenüber als ein Oxydationsmittel. Bei den Jodiden findet die Oxydation zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter B. von freiem Jod statt. Insbesondere die *Wismutsalze* bilden einfache Verbb. Das Chlorid liefert das Oxychlorür BiOCl , das Bromid das Oxybromür BiOBr . Dieselben Verbb. entstehen auch bei der Einw. von W. u. Luft. Das Jodid liefert das Oxyd.

VI. Die Absorption von NO durch Ferrosalze wird nicht von dem GAY'schen Gesetz beherrscht, sie hängt nicht nur von dem Druck u. der Temperatur, sondern auch von dem Lösungsmittel und der Art des gel. Salzes ab. Die mit dem Chlorür, Bromür und Jodür angestellten Vers. zeigen, daß die Absorption um so kleiner ist, je höher das Gewicht des Halogens, oder, was auf dasselbe hinauskommt, je geringer der Prozentgehalt des Moleküls an Eisen ist. — Die Formel des Ferrochlorids ist bei niedriger Temperatur Fe_2Cl_6 . Vf. nimmt an, daß alle festen Ferrosalze im allgemeinen die Gruppen $[\text{Fe}=\text{Fe}]^{\text{IV}}$ enthalten, während in Lsg. und bei höherer Temperatur das Eisen in den Ferrosalzen die Rolle eines zweiwertigen Elementes spielt. Der Konstitutionsunterschied der festen und gel. Ferrosalze könnte also ihr verschiedenes Verhalten gegen Stickoxyd erklären. (Ann. Chim. Phys. [7] 13. 145 bis 231. [Februar].) HESE.

B. F. Weinland und J. Alfa, *Über ein Fluorsulfat und ein Fluorphosphat des Kaliums, resp. Rubidiums*. Nach dem gleichen Verf., nach welchem WEINLAND u. LAUENSTEIN kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 866; C. 97. I. 1042) Fluoroxydodate dargestellt haben, gelang es den Vff., aus einigen sauren Sulfaten und Phos-

phaten von K, Rb (und Cs), aber nicht von NH_4 , Na oder mehrwertigen Metallen, fluorhaltige Salze zu bereiten. — *Trikaliumdisfluordisulfat*, $\text{S}_2\text{O}_7\text{F}_2\text{HK}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus den Legg. von K_2SO_4 oder KHSO_4 in 40% ig. HF, auch in Ggw. von KFl, in farblosen, durchsichtigen, flachen, bis 2 cm langen Prismen mit schrägen Endflächen, die sich häufig zu schwalbenschwanzähnlichen Zwillingen oder geechichteten Aggregaten zusammenlagern; in feuchter Luft trüben sich die Krystalle. Beim Erhitzen des Salzes verflüchtigen sich zuerst W. u. HF, dann Schwefels, während K-Sulfat zurückbleibt; in Ggw. von PbO entweicht bei ca. 105° der größere Teil des W., der Rest erst gegen 190°. Dem Salz, das in W. ll. ist u. mit konz. Schwefels. viel HF entwickelt, geben Vf. die Konstitutionsformel II, die sich von dem Anhydrid I der aus 1 Mol. SO_2 + 2 Mol. H_2O gebildeten Schwefels. $\text{SO}(\text{OH})_2$ ableitet. — Das



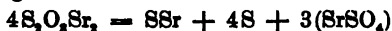
Trirubidiumdisfluordisulfat, $\text{S}_2\text{O}_7\text{F}_2\text{HRb}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gleicht dem K-Salz völlig; auch ein analoges Cs-Salz scheint zu existieren. — Löst man den Trockenrückstand einer Leg. von je 1 Mol. K_2PO_4 in u. KOH so viel 40% ig. HF, daß aus der sich hierbei stark erhaltenden Fl. erst nach dem Eindampfen bei mäßiger Wärme etwas auskristallisiert so gewinnt man das *Monokaliummonofluorphosphat*, $\text{PO}_4\text{FHK} \cdot \text{H}_2\text{O}$, in farblosen, glänzenden, dicken quadratischen Tafeln von mehr als $\frac{1}{2}$ cm Seitenlänge mit abgestumpften Seitenkanten. Das in trockenem Zustande ziemlich beständige Salz greift Glas allmählich an; beim Schmelzen entweichen W. und HF unter Hinterlassung von K-Phosphat; von W. wird das Salz, dem die Konstitutionsformel III. zu geben ist, zerlegt. — *Monorubidiummonofluorphosphat*, $\text{PO}_4\text{FHRb} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist dem K-Salz durchaus analog. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 123—126. 14/2. [14/1.] Lab. f. angew. Chemie d. kgl. Univers. München.)

STELZNER.

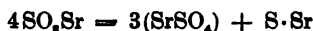
Guntz, Darstellung des metallischen Lithiums. Während reines Chlorkalium gegen 600°, reines Chlorkalium bei 740° schmilzt, schmilzt ein Gemenge gleicher Moleküle KCl und LiCl bei 380°, das Gemisch $2\text{KCl} + \text{LiCl}$ schmilzt gegen 350°, u. das Gemisch gleicher Gewichtsmengen beider Chloride schmilzt bei 450°. Letzteres Gemisch eignet sich am besten für die Elektrolyse, weil durch die Zers. des Chlorkaliums der F. beständig sinkt, während er bei der Elektrolyse des Gemisches äquivalenter Salz mengen steigt. Für einen Laboratoriumsversuch erwärmt man 200 bis 300 g in einem Porzellantiegel durch einen Bunsenbrenner. Als Anode benutzt man einen Kohlenstab von 8 mm Durchmesser, als Kathode einen Eisendraht von 4 mm Durchmesser, der sich in einem Glasrohr von 20 mm Durchmesser befindet. Die Abscheidung des Metalles erfolgt bei Anwendung eines Stromes von 20 Volt u. 10 Amp. sehr rasch. Für Darst. größerer Mengen Lithium verwendet man ein Porzellengefäß von 10 cm Höhe, in dem man 2 kg des Chloridgemisches schmilzt. Als Kathode dient ein Eisenstab von 15 mm Dicke, welcher sich in einem Porzellanrohr von 15 cm Durchmesser befindet. Als Anode muß man die durch elektrische Erhitzung in Graphit verwandelte Kohle benutzen, da nur sie längere Zeit der Einw. des Chlors widersteht. Man wendet drei Stäbe als Anode an. Unter diesen Bedingungen kann man mit einem Strom von 10—12 Volt u. 60—80 Amp. die M. ohne äußere Wärme im Fluß erhalten und in zwei Stdn. etwa 25 g Lithium gewinnen. Man unterbricht den Strom, verschleift die untere Öffnung des Porzellanrohrs mit einem Eisenlöfl u. hebt das Rohr mit dem darin enthaltenen Lithium aus dem Bade. Nach einigen Augenblicken erstarrt das Chloridgemisch, und man erhält das Lithium, indem man es ausfließen läßt, sofort im reinen Zustande. Dieses Verf. ist weit billiger als das

Arbeiten in dem BOROHERS'schen App. Bei letzterem ist das Ausklauben der in der M. verteilten Lithiumkugeln mühsam u. bringt große Verluste. Für die technische Darst. des Lithiums würde sich das Verf., welches CASTNER für das Natrium angegeben hat, eignen. Der Vorteil des Arbeitens bei niedrigerer Temperatur beruht darauf, daß bei höherer Temperatur das Metall mit dem Lithiumchlorid Lithiumchlorür, Li_2Cl , bildet. Diese Verb. ist ein schlechter Leiter, u. seine Ggw. vermindert daher die Stromstärke. Außerdem diffundiert es zur Anode und depolarisiert diese, wodurch die Ausbeute verringert wird. Zwar ist bei dem F. des reinen Chlorlithiums, 700° , die B. des Subchlorids noch nicht sehr stark; sie nimmt aber zu, wenn die Temperatur etwas steigt, während bei 500° die Temperatur um 50° nach oben oder nach unten schwanken kann, ohne daß die M. erstarrt oder Subchlorid sich bildet. (Zweiter intern. Congr. f. angew. Chemie; Z. angew. Ch. 1898. 158—59.) ARENDT.

J. B. Mourel, *Über die Zersetzung von Strontiumhyposulfit u. Strontiumsulfat beim Erhitzen und über die Bildung von phosphoreszierendem Strontiumsulfid*. Vf. bespricht die Phosphoreszenzerscheinungen des durch Erhitzen von Strontiumhyposulfit nach der Gleichung:



entstehenden Gemenges von Strontiumsulfid, Schwefel u. Strontiumsulfat, sowie dieselben Erscheinungen bei dem durch Erhitzen von Strontiumsulfid nach der Gleichung:



erhaltenen Gemenge von Strontiumsulfid und Strontiumsulfat. Auch wurden Verss. angestellt, um festzustellen, ob die durch Zers. des Strontiumhyposulfits u. Strontiumsulfits entstehenden Gemenge phosphoreszierend sind, wenn sie in nichtphosphoreszierenden Körpern verbreitet sind. So wurde z. B. ein Gemenge von 73,07% Strontiumhyposulfit in 26,92% NaCl 3 Stdn. auf Rotglut erhitzt. Die M. wurde dann dem direkten Tageslicht ausgesetzt. Dabei entwickelte sich eine gelblichgrüne Phosphoreszenz, welche ebenso intensiv war, wie die der Zersetzungsprodd. des Hyposulfits ohne NaCl. — Ein analoger Vers. wurde mit Strontiumsulfid + NaCl angestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 420—23. [31/1.*] Madrid. Ecole centrale des Arts et Metiers.) HESSE.

G. Baugé, *Über ein Chromnatriumcarbonat*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 107—10. 5/2. — C. 98. I. 311.) HESSE.

Daniel Berthelot, *Über die Schmelzpunkte von Silber und Gold*. Mittels der früher beschriebenen Interferenzmethode hat Vf. die FF. von Ag und Au neu bestimmt. Für Silber wurde als Mittel mehrerer Bestimmungen die Zahl 962° , für Gold die Zahl 1064° erhalten. Vf. bespricht die früheren Bestimmungen dieser FF. Die folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der von den verschiedenen Forschern erhaltenen Werte:

	E. BECQUEREL	VIOLLE	EHRHARD u. SCHER- TEL 1879
F. von Ag . . .	1863 960°	1879 954°	954°
F. von Au . . .	1092°	1035°	1075°
	BARUS	HOLBORN u. WIEN	D. BERTHE- LOT 1898
F. von Ag . . .	1894 986°	1895 971°	962°
F. von Au . . .	1091°	1072°	1064°.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 473—76. [7/2.*].)

HESSE.

W. P. Headden, *Auf dem Herd eines alten Zinnofens in Truro, Cornwall, gefundene Produkte*. Der Ofen, aus dem die untersuchten Prodd. stammen, war schon seit vielen Jahren nicht benutzt worden, wurde 1892 abgebrochen und hatte vorher vielleicht 100 Jahre zum Verhütten der dort gewöhnlichen kobalthaltigen Arsenopyrit führenden Zinnerze gedient. — 1. *Zinnsulfid* bildete in Form schwarzer, hochglänzender monokliner Krystalle einen viertelzollstarken Überzug auf einer Schlacke. Die tafelförmigen Krystalle enthalten mikr. Körnchen von metallischem Zinn. Zieht man nach dem Verhältnis dem vorhandenen S die wahrscheinliche Menge von metallischen Sn ab, so erhält man die Zahlen unter 1, welche ebenso wie die von einer an metallischem Zinn freien M. erhaltenen und unter 2 angeführten Zahlen auf die Formel SnS führen, worin ein kleiner Teil des Sn durch Fe ersetzt ist. — 2. *Eisenarsenid* trat mit Zinnsulfid vergesellschaftet auf, hat stahlgraue Farbe, D^{10} 7,9414 u. krystallisiert rhombisch. Zus. 3. In bezug auf die Form ähnelt die Substanz dem Loellngit, unterscheidet sich aber von demselben durch die Formel FeAs . — 2. $\text{FeAs} + \text{SnS}$, die Kombination der beiden eben genannten Verbb., bildet schwarze, glänzende, monokline Tafeln. Die Analyse sorgfältig gereinigten Materials ist unter 4 angegeben, demnach ist das Atomverhältnis augenscheinlich 1:1:1:1, und die Formel naturgemäß $\text{FeAs} + \text{SnS}$, worin ein Teil des Fe wie beim Eisenarsenid durch Co ersetzt ist. — 4. Ein *Zinnarsenid*, Sn_3As , bildete auf einer der Schlackenproben leuchtende, stark glänzende Krystalle von graulich zinnweißer Farbe. Sie stellten sechseckige Tafeln dar, deren System nicht zu ermitteln war, u. besaßen einen leichten bronzegelben Anflug. Zus. 5. Es scheint hier eine neue Verb. von Sn u. As vorzuliegen. Dieselbe ist in Salzs. unter Entw. von Arsenwasserstoff l. u. erwies sich stets mit metallischem Sn verunreinigt. — 5. *Zinncoxyd* (künstliches Holzsinnerz) fand sich als bandförmig struierte M. von sehr wechselnder Härte. Zus. 6. — Über die B. aller dieser Verbb. u. die zu derselben erforderliche Zeit kann man nur Vermutungen äußern.

	Sn	Fe	Cu	S	As	Co	Ni	Sand	O	Summe
1.	74,006	3,769	—	22,225	—	—	—	—	—	100,000
2.	71,538	4,881	0,452	23,129	—	—	—	—	—	100,000
3.	2,847	38,304	Sp.	0,536	53,224	3,640	Sp.	1,760	—	100,311
4.	43,106	17,949	—	10,671	27,166	2,037	—	—	—	100,929
5.	90,414	—	—	—	9,441	—	—	—	—	99,855
6.	76,969	0,091	0,249	—	Sp.	0,060	—	—	22,550	99,910

(Am. J. science, SILLIMAN [4] 5. 93—96.) HAZARD.

Organische Chemie.

Camille Matignon, *Darstellung von Natriumcarbid und Mononatriumacetylen*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 112—14. 5/2. — C. 97. I. 966.) HESS.

Camille Matignon, *Einwirkung von Natrium auf Acetylen*. Vf. beschreibt einige Vers. über die Einw. von Na auf Acetylen, deren Resultate bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 775; C. 97. I. 966) mitgeteilt worden sind, genauer. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 114—17. 5/2. Lille. Chem. Inst.) HESS.

L. Darmstädter und J. Lifschütz, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung des Wollfettes*. (V. Mittel.; Fortsetz. von Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2890; C. 97. I. 297). Das nach der Abscheidung des Wollwachses (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1474; C. 96. II. 219) erhaltene *Weichfett*, welches 85—90% des Wollfettes ausmacht, wurde mit alkoh. KOH verseift. Der Säurebestandteil (40—45% des Weichfettes) enthielt weder Lanocerins., noch Lanopalmins., jedoch neben erheblichen Mengen

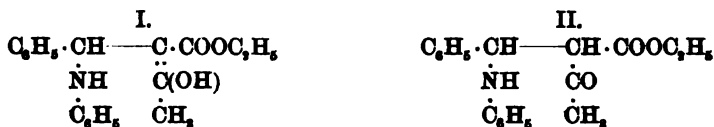
von *Myristinsäure* u. *Carnaubasäure*, 40%, der von den Vff. bereits unter den Wollfettwachs. erwähnten öligen S. (Ölsäure?). — Unter den AA. des Weichfettes, deren Trennung mittels Methyl-, resp. Methyl- + Äthylalkohol gelang, fehlt Cholesterin anscheinend gänzlich, dagegen ist, neben *Ceryl-* und *Carnaubylalkohol*, in reichlicher Menge eine Substanz vorhanden, die in ihren Eigenschaften dem *Isocholesterin* von E. SCHULZE (J. pr. Chem. [2] 7. 163; C. 73. 457) glich, jedoch die Zus. $C_{26}H_{44}O_2$, resp. $(C_{26}H_{44}O)_2O$ besaß. Mkr. kurze Prismen, resp. Krystallkörner aus A. + Methylalkohol + W.; F. (lufttrocken) 120–121°, resp. nach dem Trocknen bei 80°, wobei $\frac{1}{2}$ Mol. W. fortgeht, 137–138°; unl. in W.; l. in w. A.; wl. in Methylalkohol, sonst ll.; absorbiert in $CHCl_3$ -Leg. Br; der nach dem Eindampfen mit konz. Salpeters. hinterbleibende Rückstand färbt sich beim Befeuchten mit NH_3 rotgelb; verändert sich beim Schütteln seiner $CHCl_3$ -Leg. mit konz. Schwefels. nicht. Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Leg. bleibt beim Erkalten klar und färbt sich, mit konz. Schwefels. versetzt, zunächst gelb mit schön grüner Fluoreszenz, dann rotgelb u. nach 24 Stdn. violett; die spektroskopische Unters. der Fl. gestattete eine scharfe Unterscheidung der vorliegenden Verb. von den die LIEBERMANN'sche Cholestolrk. gebenden Cholesterinen. [Anm.: Auch das *Koprosterin* von BONDZYNSKI u. HUNNICKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 476; Ztschr. physiol. Ch. 14. 396; C. 96. I. 820; 97. I. 180), ein Umwandlungsprod. des Cholesterins, zeigt die erwähnte Rk. sehr schön.] Bei der Oxydation mit CrO_3 gab die Verb. $C_{26}H_{44}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$, deren Identität mit dem Isocholesterin den Vff. noch fraglich erscheint, keine S., sondern einen neutralen bernsteinartigen Körper noch unbekannter Zus. — Die Angaben von LIDOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 214; C. 97. II. 445) über den N-Gehalt ähnlicher Anteile des Wollfettes, wie die von den Vff. untersuchten, beruhen auf einem Irrtum; das von LIDOFF nach der DUMAS'schen Methode erhaltene Gas ist kein N, sondern war höchst wahrscheinlich ein Gemisch von leichtflüchtigen KW-stoffen, welches sich, infolge der schweren Verbrennlichkeit der vorliegenden Substanzen, der Oxydation entzogen hatte.

Bezüglich der *Säuren des Wollfettwachses* tragen Vff. noch nach, daß der nach der Trennung der Wachsalkohole von den Seifen erhaltene petrolätherische Auszug eine kleine Menge *Cerylalkohol* ausschied, neben einer *Säure* $C_{27}H_{44}O_2$ (krystallin. Pulver aus A.; F. 78–79°; ll. in sd. A., Aceton, Bzl., $CHCl_3$, Ä., CS_2 , aliphatischen KW-stoffen; F. des Mg-Salzes 174–176°), deren Identität mit der *Cerotinsäure* aus Bienenwachs Vff. jedoch noch nicht als erwiesen ansehen. — Die Cerotins. ist demzufolge — entgegen der bisherigen allgemeinen Annahme — höchstens ein sehr untergeordneter Bestandteil des Wollfettes; man scheint bisher die ihr sehr ähnlichen SS., Lanocerins. u. Carnaubas., für Cerotins. angesehen zu haben; Stearins. u. Palmitins. haben Vff. bislang im Wollfettwachs u. Weichfett überhaupt nicht angetroffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 97–103. 14/2. [Januar.] Lanolinfabrik JAFFÉ u. DARMSTÄDTER. Martinikenfelde.)

STELZNER.

Robert Schiff, Scheidung der beiden desmotropen Formen des Acetessigesters. Die vorliegende Unters. wurde von folgenden Gesichtspunkten aus unternommen: Der Acetessigester ist [vgl. KNOBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2389; C. 97. II. 1102) über die isomeren Diacetbernsteinsäureester] bei mittlerer Temperatur ein im Gleichgewichtszustande befindliches Gemisch ungefähr gleicher Mengen der Ketoform, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, u. der Enolform, $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot COOC_2H_5$. Bringt man zu dem Ester geringe Mengen einer Substanz, die nur mit einer Form reagiert, so wird diese durch Umsetzung dem Gemisch entzogen, u. deshalb der Gleichgewichtszustand gestört; zur Wiederherstellung desselben wird ein Teil der anderen Form sich umlagern; ein erneuter Zusatz des Reagenzes wird den gleichen Vorgang veranlassen, und dies wird sich so oft wiederholen, bis sich die ganze Menge des Esters in die

zur Umsetzung geeignete Form umgelagert hat und zu der in Rede stehenden Rk. verbraucht worden ist. Eine Scheidung der beiden Formen konnte deshalb nur mit solchen Reagenzien gelingen, die mit gleicher Leichtigkeit auf beide desmotrope Formen einwirken. Hierzu schienen zwei Wege geeignet: die Anlagerung von Benzalanilin, $C_6H_5 \cdot OH : N \cdot C_6H_5$, oder ähnlichen Basen (SCHIFF, BERTINI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 601; C. 97. I. 910) und die Verkettung zweier Moleküle des Esters durch Aldehyde in Ggw. geringer Mengen eines sekundärenamins (HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 2585; KNOEVENAGEL, LIEBIG's Ann. 281. 25; C. 94. II. 659). — Die erstere Rk. führte in der That zur Isolierung des Verkettungsproduktes von Acetessigester mit Benzalanilin in drei isomeren Formen. Vermischt man 1 Mol. Benzalanilin mit 2 Mol. Acetessigester, so erhält man das Derivat der Enolform, α -Oxyäthyliden- β -aminohydroxymmsäureäthylester (I.) (weisse, voluminöse Krystallmasse aus Bzl. + Lg.; F. 103°); mischt man gleichzeitig einige Tropfen Piperidin hinzu, so bildet sich, während, wie auch im ersten Fall, 1 Mol. Ester unangegriffen bleibt, das Derivat der Ketoform, α -Acetyl- β -aminohydroxymmsäureäthylester (II.)



(weisses, ziemlich kompaktes Krystallmehl aus Bzl. + Lg.; F. 78°); reibt man jedoch je 1 Mol. Acetessigester und Benzalanilin in einer gekühlten Schale zusammen, so erstarrt der zunächst entstehende dicke Sirup bald zu einer weissen M., die beim Umkrystallisieren aus Bzl. + Lg. in kugelige Krystallaggregate vom F. 93—95° übergeht, welche die Mischform von I. u. II. darstellen. — Die drei Isomeren sind optisch inaktiv und dimolekular. Die Mischform vom F. 93—95° entsteht aus den beiden Komponenten ferner unter folgenden Bedingungen: Beim gemeinsamen Umkrystallisieren, beim längeren Erwärmen mit verd. Alkoholen oder wiederholtem Umkrystallisieren, beim andauernden Erhitzen über den F. Die Verwandlung der Mischform in die Keto- oder Enolform gelang bisher nicht. In 35—40° ig. A. geben die Mischform und die Enolform mit $FeCl_3$ rasch tief kirschrote Färbungen, während die gleiche Lsg. der Ketoform oft stundenlang gelb oder orange bleibt, ehe sie sich langsam, infolge von Enolisation, rötet; konz. A. führt die Enolisation dagegen ziemlich schnell herbei. Kaustische oder kohlen saure Alkalien benetzen die Ketoform nicht, dagegen schwimmen sie die Enolform auf u. lösen sie zum Teil. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 205—9. 14/2. [30/1.] Pisa.)

STELZNER.

Wilhelm Traube, *Über die Anlagerung des Cyans an Natriummalonsäureester*. Cyangas wird von Na-Malonsäureester in alkoh. Lsg. unter starker Erwärmung absorbiert; die Fl. färbt sich hierbei intensiv rot, und nach einiger Zeit scheidet sich ein rotes, nicht ohne Zers. umkrystallisierbares Na-Salz aus, das in A., Ä. etc. unl. ist und vermutlich das wie folgt konstituierte Na-Salz⁺ des Diimidooxalyldimalonsäureäthylesters, $(C_6H_5O_2O)CNa \cdot C : (NH) \cdot C : (NH) \cdot CNa(CO_2C_2H_5)_2$, darstellt. Bei der Einw. von W. entsteht unter Verseifung von zwei $CO_2C_2H_5$ -Gruppen ein anderes Na-Salz, welches stark glänzende, braune Nadelchen der Zus. $C_{11}H_{14}N_2O_8Na$ bildet, in W. zwl. ist und von verd. HCl in eine schwach gelb gefärbte Verb. $C_{11}H_{14}N_2O_8$ umgewandelt wird. Letztere Substanz entsteht auch aus dem roten Na-Salz in Ggw. alkoh. HCl; sie ist wahrscheinlich ein durch Vereinigung der $COOH$ - mit den NH -Gruppen zu stande gekommenes Anhydrid. — Erwärmt man das rote Na-Salz in wss. Lsg. mit 2 Mol. NaOH und fügt sofort verd. Salzs. hinzu, sobald die Farbe der Fl. von purpurrot in gelbrot umgeschlagen ist, so gewinnt man hellgelbe, aus

A. umkrystallisierbare Nadeln einer *Verbindung* $C_9H_8N_2O_8$, in welchen die freie Dimidooxalyldimalonsäure vorliegen dürfte. Der Körper l. sich in h. A. leicht, in k. ziemlich wenig; beim Kochen mit W. tritt Gasentw., beim Erwärmen mit Alkalien Abspaltung von NH_3 ein. — Beim Kochen mit CH_3J + A. verwandelt sich das rote Na-Salz in tiefgelbe Nadeln (vom F. 150°) einer *Verbindung* $C_{11}H_{12}N_2O_8$, die wohl ein Homologes des oben erwähnten Anhydrids, $C_{11}H_{12}N_2O_8$, ist. — Auch Na-Acetessigester vereinigt sich mit Cyan, worüber Vf. noch berichten wird. — Der von NENCKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 886; C. 72. 802) aus Barbiturs. und Cyan dargestellte *Cyanmalonylharnstoff* muß eine andere Konstitution, als die vom Vf. erhaltenen Verbb. besitzen; da er sich in die auch aus Barbiturs. und Harnstoff erhältliche Malobiurs. überführen läßt, ist bei seiner B. das Cyan mit N in Rk. getreten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 191—93. 14/2. [24/1.*] I. Berliner Univ.-Lab.)

STELZNER.

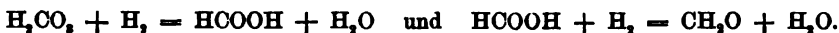
Wilhelm Wislicenus, *Über Kupferverbindungen des Dicarboxylglutakonsäureesters*. Der *Dicarboxylglutakonsäuretetraäthylester*, $(C_4H_9O_2)_2CH \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, vermag zwei verschiedene Cu-Salze zu bilden: Das *neutrale Salz*, $(C_{18}H_{21}O_8)_2Cu$, entsteht, wenn man eine etwa 15%ige alkoh. Lsg. des Esters mit der berechneten Menge Cu-Acetat, gelöst in der 15—20-fachen Menge W., zusammengiebt. Gelbgrüne Nadelchen aus A.; F. $175—176^\circ$; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ tief violett gefärbt (vgl. auch CLAISEN, LIEBIG's Ann. 297. 88; C. 97. II. 889). — 2. Ein *basisches Salz*, $C_{18}H_{21}O_8 \cdot Cu \cdot OH$. Bildet sich neben dem neutralen Salz vorwiegend, wenn man warme Ester- und Cu-Acetatlgg. anwendet oder die wss. Lsg. des Na-Dicarboxylglutakonsäureesters mit überschüssigem Cu-Salz fällt. Kleine, blaugrüne Prismen aus viel sd. Methylalkohol; F. $193—195^\circ$; die grüne, alkoh. Lsg. zeigt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung, die bald milchfarbig wird. — Vf. nimmt an, daß diese Salze das Cu an O gebunden enthalten u. sich mithin von der Enolform des Esters ableiten; der Ester selbst dürfte ein Gemisch von wenig Enol- mit viel Ketoform darstellen; in methylalkoh. Lsg. wird er durch $FeCl_3$ viel intensiver gefärbt, als in Bal. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 140—42. 14/2. [24/1.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.)

STELZNER.

A. Bach, *Über die Beziehungen zwischen der Reduktion durch nascierenden Wasserstoff, der Elektrolyse und Photolyse der Kohlensäure*. Bei der Elektrolyse der CO_2 entsteht Ameisens., Vf. nimmt an, daß diese Reduktion nur der sekundären Einw. des nascierenden H auf die CO_2 zuzuschreiben ist. Das von LIEBEN (Monatshefte f. Chemie 16. 211; C. 95. II. 12) erhaltene Resultat, daß die Ameisens. das einzige Reduktionsprodukt der CO_2 ist, steht im Widerspruch zu der theoretischen Schlußfolgerung, daß die Kohlens., $CO(OH)_2$, wie die anderen Carboxyls. zwei Aldehyde geben muß, nämlich die Ameisens. durch Ersatz von einer OH-Gruppe durch H u. den Formaldehyd durch Ersatz von zwei OH-Gruppen durch H. Vf. hat nun die Kohlens. mittels Palladiumwasserstoff reduziert u. dabei die B. von *Formaldehyd*, welcher durch Verwandlung in Methylenanilin und in Hexamethylentetramin nachgewiesen wurde, konstatiert. Wendet man diese Thatsache, daß bei der Reduktion der CO_2 Formaldehyd gebildet wird, auf die Elektrolyse der Kohlensäure an, so ergibt sich folgendes. Die vorherrschenden Phasen der Elektrolyse der Kohlens. sind die folgenden:



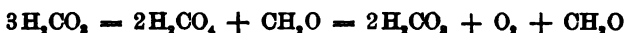
Als Nebenrkk. treten auf:



Um ein Molekül Kohlens. zu Formaldehyd elektrolytisch zu reduzieren, müssen zwei andere Moleküle dieser S. in ihre Ionen gespalten werden. Die Gesamtrkk. können also durch die Gleichungen:

$3\text{H}_2\text{CO}_3 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{CO} + \text{O} + \text{CH}_2\text{O}$
dargestellt werden.

Früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 1145; C. 93. II. 93) ist dargelegt worden, daß unter der Einw. der Sonnenstrahlen die Kohlens. nach der Gleichung:



zersetzt wird. Die Gruppe H_2CO_3 ist augenscheinlich nichts anderes als die Gruppe $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Carbonylperoxydhydrat, Überkohlens.). Nimmt man an, daß bei der Elektrolyse die Kohlens. durch naszierenden H reduziert wird, so nimmt also die Elektrolyse und Photolyse dieser S. denselben Verlauf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 479—81. [7/2.*])

HESSE.

A. Desgrez, Über die Zersetzung von Chloroform, Bromoform u. Chloral durch wässeriges Kali. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 110—12. 5/2. — C. 98. I. 32.) HESSE.

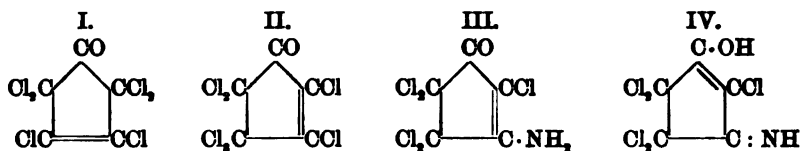
Franz Kunkell und Friedrich Johansen, Über einige Mono- und Dihalogenketoone (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1716; C. 97. II. 348). *p*-Chloracetylphenol, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, wird erhalten durch Erwärmen von 10 g Anisol und 12 g Chloracetylchlorid mit 30 g AlCl_3 auf dem Wasserbad. Rötlichweiße Blättchen aus A. + W.; F. 148°; ll. in A.; färbt sich beim Aufbewahren gelb. — *p*-Methoxyphenacyl-*p*-phenetidin, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$, aus Chlormethylanisylketon u. Phenetidin. Hellgelbe Blättchen aus A.; F. 124°; ll. in CHCl_3 , etwas schwerer in A., Ä.; in viel Ä. gel., wird es von konz. Salpeters. in *p*-Methoxyphenacylnitrophenetidin, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$, übergeführt (intensiv rote Blättchen; F. 171°; ll. in CHCl_3 , A.). — Chlormethyl-*p*-chloranisylketon, $\text{ClCH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{OCH}_3$, F. 71°; ll. in A., Ä., CHCl_3 ; der Dampf reizt heftig zu Thränen. — Chlormethyl-*p*-bromanisylketon, $\text{ClCH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{OCH}_3$. Weiße Nadeln; F. 94°; ll. in A., CHCl_3 . — Chloracetyl-*p*-bromäthylenphenoläther, $\text{ClCH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Kleine, harte, gelblichweiße Krystalle aus A.; F. 104°; wl. in A., Ä.; ll. in Aceton. — Dichloracetyldiphenoläthylenäther, $(\text{ClCH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2)_2$. Weiße Flocken aus A.; F. 160—165°; ll. in Aceton, wl. in A. — Dichloressigsäurephenylester, $\text{CHCl}_2\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus 5 g Phenol, 8 g $\text{CHCl}_2\cdot\text{COCl}$ u. 12 g AlCl_3 in 20 g CS_2 . Blättchen; F. 33°; ll. in A., Ä. — *p*-Dichloracetylanisol, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}_2$. Nadeln aus A.; F. 75—76°. — *p*-Dichloracetylphenetol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}_2$. Rötliche Blättchen; F. 73°; ll. in A. — Dichloracetyl- α -naphtholmethyläther, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}_2$, lange, weiße Nadeln; F. 100°; ll. in A., CHCl_3 . — Dichloracetyl- α -naphtholäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}_2$. Derbe Nadeln; F. 110°; ll. in A., CHCl_3 . — Aus β -Naphtol waren ähnliche Prodd. bisher nicht darstellbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 169—72. 14/2. [28/1.] Univ.-Lab. Rostock.)

STELZNER.

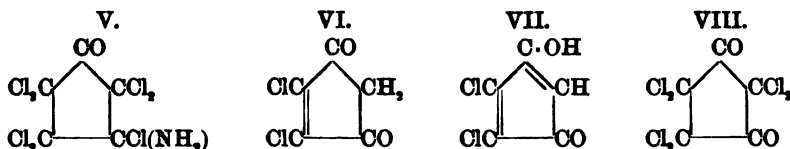
Franz Kunkell und Wilhelm Scheven, Über einige bromierte Ketone (vergl. das voranstehende Ref.). Bromessigsäurephenylester, $\text{BrCH}_2\cdot\text{COOC}_6\text{H}_5$, aus 5 g Phenol, 10 g $\text{BrCH}_2\cdot\text{COBr}$ und 5 g AlCl_3 in CS_2 . Glänzende Blättchen aus A.; F. 32°. — *p*-Brommethylanisylketon, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, Nadeln aus A.; F. 73°. — Dibrommethylanisylidiketon (Dibromacetylanisol), $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br})_2$. Gelblichweiße Nadeln aus A.; F. 79—80°. — *p*-Brommethylphenetylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Nadeln aus A.; F. 59—60°; ll. in CHCl_3 , schwerer in A. — Dibrommethylphenetylidiketon (Dibromacetylphenetol), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br})_2$. Schwach rötliche, harte Nadeln; F. 77°; ll. in CHCl_3 , Ä., schwerer in A. — Bromacetyl- α -naphtholmethyläther, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Grünliche Nadeln aus A.; F. 70°. — Bromacetyl- α -naphtholäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Gelblichweiße Nadeln aus A.; F. 119°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 172—74. 14/2. [28/1.] Univ.-Lab. Rostock.)

STELZNER.

Th. Zincke u. A. Rohde, Über die Einwirkung von Ammoniak auf das Hexachlorketo-R-penten von 28° Schmelzpunkt. Die beiden Hexachlorketo-R-pentene (I. und II.), C_5Cl_6O (LIEBIG's Ann. 296. 138; C. 97. II. 287), reagieren nach ZINCKE und KÜSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2220; C. 90. II. 432) mit Ammoniak so, daß das Keton vom F. 82° ein Säureamid derjenigen Säure liefert, welche durch Einw. von Alkali aus dem bei 28° schm. Keton entsteht, so daß demnach eine Umlagerung stattfindet. Das Keton vom F. 28° giebt mit Ammoniak kein Säureamid, u. erfolgt nach Vff. hier die Einw. einfach durch Austausch eines Chloratoms gegen den Ammoniakrest NH_2 , ohne daß eine Spaltung des Pentenringes eintritt. Letzteres ergibt sich daraus, daß der Amidokörper sich in andere R-Pentenderivate überführen läßt. Das Verhalten des Amids spricht zu Gunsten der Formel III. und somit auch zu Gunsten der Formel II. für das Keton (F. 28°).

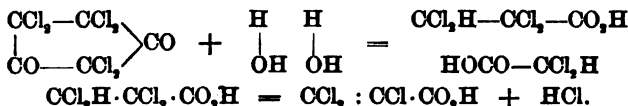


Verbb.: 1. *Amidopentachlorketo-R-penten* (III. oder IV.), $C_5Cl_5ONH_2$, resp. $C_5Cl_5(OH)NH$ (F. 118°, farblose, rhombische Blättchen aus h. Bzl.; rhomboedrische Krystalle aus Ä.-Bzn., resp. F. 127°, farblose Nadeln aus h. W., h. verd. Salpeters. oder Salzs.; letztere gehen beim Umkrystallisieren aus Bzl. in erstere über; II. in A., Ä.; I. in Bzl.; wl. in Bzn.); B. nach den früheren Angaben mittels Ammoniak; giebt beim Sättigen der Lsg. in Eg. (10 Tle.) mit Chlor und Stehenlassen (10—12 Stdn.) das *Amidoheptachlorketo-R-pentylen* (V.), $C_5Cl_7NOH_2$ (F. 72°; Kp_{10-12} , 165°; stark glänzende Prismen von monoklinem Habitus aus Eg., besser aus Benzin; Geruch schwach und charakteristisch; II.; sehr beständig; unl. in wss. Alkalien), dessen Beständigkeit wohl in der Anhäufung der Chloratome begründet ist. Es konnte auf keine Weise eine Abspaltung von HCl zur B. eines Imids erreicht werden; Zinnchlorür reduziert aber sowohl das Heptachlor-, wie auch das Pentachlorketoamid zu *Dichlordiketo-R-penten* (*Dichloroxyketo-R-pentin*) (VI. oder VII.), $C_5Cl_4O_2H_2$ (F. 162°; etwas gelbliche Blättchen, anscheinend rhombisch, aus h. Bzl., resp. monokline Tafeln; einmal aus Bzl. Krystalle vom F. 116°; wl. in Ä., W., Eg.; I. in A.; sublimiert in großen, glänzenden Blättern; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und hierbei die Schleimhaut stark reizend; durch längeres Kochen mit W. zers.; Lsg. in Alkali erst tiefrot, dann schmutziggelblich; von SS. und Oxydationsmitteln nicht angegriffen). Chlor führt dieses Dichlordiketon in Eg.-Suspension unter Auflösung und HCl-Entw. leicht in das *Hexachlor-m-diketo-R-pentylen* (VIII.), $C_5Cl_6O_2$ (F. 70°; dicke, farblose



Krystalle aus verd. Eg., Bzn.; II., ausgenommen in W.), über. Dieses Hexachlordiketon wird 1. mittels $SnCl_4$ leicht zu dem ursprünglichen Dichlordiketon, $C_5Cl_4O_2H_2$, reduziert; — 2. in Bzl.-Lsg. durch Einleiten von Ammoniak und Abkühlen unter Spaltung des fünfgliedrigen Ringes in das *Amid der Dichloracetyltrichlorpropionsäure*, $COCl.H.CO.CCl_2.CCl_2.CO.NH_2$ (F. 155—156°; farblose Nadeln oder kleine, rhomboedrische Krystalle aus h. W., h. Bzl.; große Prismen aus h. Salpeters.), über-

geführt; — 3. durch Alkali (10%ig. Natronlauge) unter B. von *Trichlorakrylsäure*, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (F. 74–75°, farblose Prismen und Tafeln aus Ä.) gespalten:



Die hierbei wohl auftretende Dichloressigs. konnte nicht isoliert werden. Das Amid, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{O}_2\text{NH}_2$ (F. 155–156°), giebt in h. Essigsäurelag. bei der Reduktion mit Zinnchlorür das *Amid der Dichloracetyldichlorakrylsäure*, $\text{CCl}_3\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (F. 190°, identisch mit der Verb. von ZINCKE und RABINOWITSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 920; C. 91. I. 869), welches beim Erwärmen mit konz. Schwefels. in das *Imid*, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{O} \cdot \text{NH}$ (F. 203°, weiße Nadeln aus h. Ä.; l. in verd., w. Natronlauge unter Ausscheidung des charakteristischen Natronsalzes beim Erkalten, ZINCKE u. FUCHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1716; C. 93. II. 439) verwandelt wird. (LIEBIG's Ann. 299. 367–82. 12/1. Marburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

B. Rayman und Ot. Šulc, Die Inversion der Saccharose mittels Wasser. W. invertiert Saccharose über 110°. Die Temperatur, bei welcher W. hierzu befähigt ist, sinkt durch Zugabe von S. Vff. stellten sich unter Anwendung ganz besonderer Sorgfalt reines W. und reine Saccharose dar und prüften sodann eingehend die Zers. der Saccharose mit W. in Glasgefäßen, in Platingefäßen, in Metallgefäßen, sowie unter Einfluß von Metallen in pulverigem Zustande. In Glasgefäßen wird Saccharose in 10%iger und schwächerer Lag. durch Kochen mit reinem W. auch nach vielen Stunden nicht invertiert. Die Inversion beginnt jedoch, wenn das zur Lag. dienende W. ein bedeutendes Leitungsvermögen hat. Je konzentrierter die Lag. nach dem Kochen im allgemeinen ist, desto rascher tritt Inversion ein. In Platingefäßen verläuft die Inversion rasch, selbst wenn W. von möglichst geringem Leitungsvermögen verwendet wird. In Gefäßen aus anderen Metallen tritt die Inversion gleichfalls ein, jedoch mit verschiedener Geschwindigkeit. Zum Studium des Einflusses der Metalle in Pulverform wurden die Metalle der Platingruppe verwendet. Alle wirkten mit Ausnahme des Iridiums beschleunigend auf die Inversion; dieses allein wirkte hemmend. Besonders auffallend war die befördernde Wirkung des Palladiums. In vielen Fällen wurde nach dem Kochen mit pulverförmigen Metallen eine schwach saure Rk. (mit Kongorot nachweisbar) festgestellt; bei Anwendung von Metallgefäßen wurde dies nur bei Cu u. Ag (bei Pt erst später) wahrgenommen. Der Einfluß der Temperatur auf die Inversion der Saccharose ist sehr bedeutend. Zur Erklärung der Wirk. der Metalle unterscheiden Vff. auf Grund ihrer Vers., 1. eine rein hydrolytische Wirk. (eigentliche Inversion) u. 2. B. von SS. aus den Zuckermolekülen. Die Metalle können nach ihrer chemischen Individualität die inverse Thätigkeit des W. gerade so beschleunigen wie verschiedene SS. Beide wirken bei der Inversion in gleicher Weise durch Vermittelung des W., indem sie dessen chemische Aktivität erhöhen, gerade so wie erhöhte Temperatur u. längere Dauer der Rk. Vff. bezeichnen diese Wirk. durch den Ausdruck „erhöhte Ionisation des W.“ Den Mechanismus der Entstehung der sauren Verb. durch Kontakt der was. Lagg. der Saccharose mit Metallen erklären Vff. nach dem Prinzip der fortschreitenden Umlagerung der Sauerstoffatome, welche bei gewissen Rkk. der Zuckerarten mit Alkalien u. W. auftreten. Die intermolekulare Oxydation bei den Hydroxyaldehyden u. Hydroxyketonen wird durch successive Dehydratation u. darauf folgende Hydratation erklärt, wodurch die alkoh. Gruppen CH_2OH sich zu CH_3 und die Gruppen $\text{CH}(\text{OH})$ zu CH_2 ergänzen, wobei der O sich am Ende des Moleküls anhäuft und hier die Endgruppe entweder zu Carboxyl oxydiert oder als Ameisens. oder CO_2 abspaltet. — Besondere Unters.

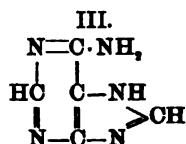
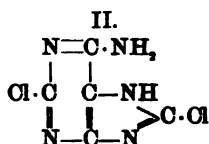
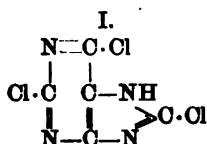
über den Einfluß von Druck zeigten, daß die Inversion der Saccharose bei derselben Temperatur unter höherem Druck eine geringere ist, als unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 22. 233—48.) HAEFCKE.

O. Piloty, Über aliphatische Nitrosoverbindungen. Die Resultate seiner zahlreichen Unterss. über die Einw. von salpetriger S. auf Verb. der Fettreihe brachten V. MEYER schließlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1293; C. 88. 747) zu der Überzeugung, daß in der Natur überhaupt eine unüberwindliche Abneigung gegen die B. wahrer Nitrosokörper besteht; jedoch liegen in folgenden Substanzen bereits wahre Nitrosoverb. vor: In den Produkten der Einwirkung von NOCl auf Terpeneolacetat (v. BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 445; C. 94. I. 588) und auf Tetramethyläthyl (J. THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 454; C. 94. I. 581), im Nitrosobenzol und in den Pseudonitrolen V. MEYER's. Aus diesen Thatsachen, sowie aus seinen eigenen Unterss. über die Einw. von Benzolsulfochlorid auf Hydroxylamin-derivate (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1559; C. 96. II. 241) schließt Vf., daß nur solche Körper zur B. wahrer Nitrosoverb. befähigt sind, welche den N an ein tertiär gebundenes C-Atom gekuppelt enthalten. In der That gelang es (vgl. das folgende Ref.), eine Reihe von aliphatischen Verb., welche die Gruppe NH·OH, bezw. NO, an einem tertiären C-Atom enthalten, in wahre Nitrosokörper überzuführen. Charakteristisch für alle diese Substanzen ist, daß sie in festem Zustande weiß, in flüssigem oder gelöstem jedoch intensiv blau gefärbt sind. Vf. sieht die Ursache für dieses Verhalten in Dissociationserscheinungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 218—20. 14/2. [2/2.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

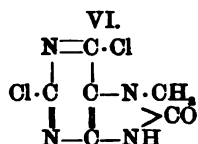
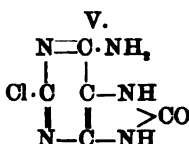
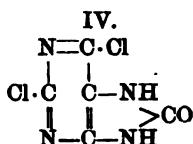
O. Piloty u. O. Ruff, Über aliphatische Nitrosoverbindungen. Bei der Reduktion tertiärer Nitroalkohole oder Oxydation tertiärer Hydroxylamine tritt stets intermediär eine intensiv blaue Färbung auf, welche auf die B. einer Nitrosoverb. hindeutet; doch gelang die Isolierung dieser Zwischenprodd. nicht. Im Gegensatz hierzu gestattete die Oxydation der Acetyl-derivate tertiärer Hydroxylaminoalkohole mittels CrO₃ die Darst. wahrer aliphatischer Nitrokörper, welche in festem Zustand völlig farblos, in fl. oder gel. Zustand jedoch intensiv blau gefärbt sind; dieselben sind unzersetzt flüchtig; ihr Dampf riecht stechend oder senfölig; ihre Lsg. in Phenol u. Schwefels. färbt sich — stark verd. —, mit Alkali übersättigt, intensiv blau bis violett. — *Tertiäres Triacetylnitroisobutylglycerin* (*Triacetylmethylol-2-nitro-2-propandiol-1,3*), (CH₃CO·O·CH₂)₃·C·NO₂, entsteht, wenn man Nitroisobutylglycerin (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1651; C. 97. II. 334) mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt und die erzielte Lsg. dann noch $\frac{1}{4}$ Stunde kocht; harte, rhombische Prismen aus 95%ig. A., F. 74—75°; swl. in W., Lg., leichter l. in Ä., h. A.; zll. in Eg., Bzl. Bei der Reduktion mit Al-Amalgam + W. in äth. Lsg. lieferte die Verb. *Triacetylisobutyl-β-hydroxylamin* (*Triacetylmethylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1,3*), (CH₃CO·OCH₂)₃·C·NH·OH, welches in Form seines Oxalats, C₁₁H₁₉NO₁₁ + $\frac{1}{2}$ H₂O, isoliert wurde. Das Salz krystallisierte aus Essigester in zarten Nadeln, F. ca. 95° unter Zers.; sl. in W., A.; zwl. in Essigester, Ä. — Zur Darst. der Nitrosoverb. wurde die bei der Reduktion des Nitrokörpers (110 g) erhaltene äth. Lsg. mit-samt dem Al(OH)₃-Schlamm auf 0° abgekühlt und mit einer ebenfalls eiskalten Lsg. von 3 g K₂Cr₂O₇ und 5 ccm konz. Schwefels. in 300 ccm W. einige Augenblicke im Scheidetrichter tüchtig durchgeschüttelt; der alsdann intensiv blau gefärbte Ä. wird abgehoben, 2—3-mal mit W. gewaschen und eingedampft; das hinterbleibende blaue Öl erstarrt dann nach kurzer Zeit. — Nadeln aus Methylalkohol; schm. bei 73°, zers. über 110°; wl. in W.; ll. in h. A., zll. in Bzl., Eg.; zl. in Ä.; wird durch sd. W. kaum verändert; beim Erwärmen mit Salzs. bildet sich, unter Abspaltung von Essigs. und etwas Formaldehyd, eine in W. l. Verb., die bisher nur amorph erhalten wurde. — *Tertiäres Diacetylnitropentandiol*, (CH₃CO·CH₂)₂(CH₂·CH₂)·C·NO₂, aus dem Nitro-

pentandiol von PAUWELS (Bull. Acad. roy. Belgique **34**. 645; C. **98**. I. 193). Dicke, farb- und geruchlose Fl., K_p , 168°; fast unl. in W.; mit A. und Ä. in jedem Verhältnis mischbar. — *Diacetylnitrosopentandiol*, $(CH_3CO \cdot OOH)_2(CH_2 \cdot CH_2) \cdot C \cdot NO$, schillernde prismatische Blättchen aus Lg., F. 71–72° (korrr.); zll. in Bzl., Essigester, weniger in Lg., verd. Methylalkohol; kaum l. in k. W.; riecht nitrosobenzolähnlich. — *Diacetylnitrobutandiol* (*Diacetylnitroisobutylglykol*), $(CH_3CO \cdot OCH_2)_2 \cdot C(CH_3) \cdot NO_2$, aus dem Nitroisobutylglykol von HENRY (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 210; C. **95**. II. 525). Derbe Nadeln, F. 27–28°, K_p , 158°; zll. in A., Ä.; weniger in Lg., swl. in W. — *Diacetylnitrosoisobutylglykol*, $(CH_3CO \cdot OCH_2)_2 \cdot C(CH_3) \cdot NO$, derbe Nadeln aus Lg., F. 53° (korrr.); ll. in A., Ä.; swl. in Lg.; swl. in k. W.; zers. über 140° unter Gasentwicklung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 221–25. 14/2. [24/1.*] I. Berl. Univ.-Lab.) STELZNER.

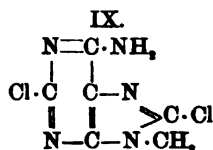
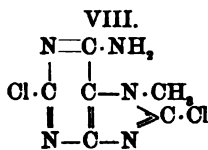
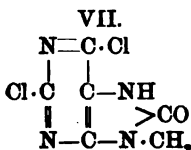
Emil Fischer, *Neue Synthese des Adenins und seiner Methylderivate*. Die früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2238; C. **97**. II. 1005) vom Vf. angegebene Synthese des Adenins (III.) führte vom Trichlorpurin (I.) über das 6-Amino-2,8-dichlorpurin (II.) zum 6-Aminopurin (III.), die neue geht vom 8-Oxy-2,6-dichlorpurin (IV.)



aus, welches durch NH_3 , wie bekannt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2214; C. **97**. II. 1003), in 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin (V.) umgewandelt wird; behandelt man letzteres mit $POCl_3$, so entsteht — allerdings nicht glatt — wiederum 6-Amino-2,8-dichlorpurin (II.), welches durch Reduktion, wie früher, in Adenin (III.) verwandelt wurde.



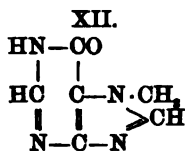
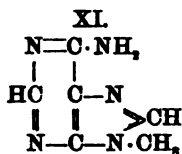
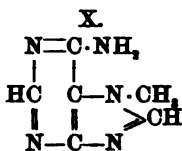
— Weit leichter ließen sich die beiden Methylderivate des 8-Oxy-2,6-dichlorpurins (VI. und VII.) in 7- (VIII.) und 9-Methyldichloradenin (IX.) und weiterhin in 7- (X.) und 9-Methyladenin (XI.) überführen; aus den Verbb. X. und XI., von denen die erstere bisher unbekannt war, wurden durch salpetrige S. 7- (XII.) u. 9-Methyl-



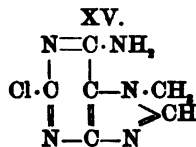
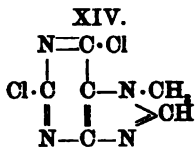
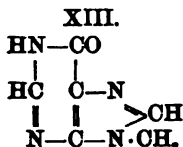
hypoxanthin (XIII.) gewonnen, von welchen letzteres ebenfalls neu ist. — Das 7-Methyladenin (X.) liefs sich auch aus dem 7-Methyl-2,6-dichlorpurin (XIV.) darstellen, welches durch Behandeln mit NH_3 in 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin (XV.) überführbar ist; letzteres ergab bei der Reduktion glatt 7-Methyladenin.

Beim Erhitzen von 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin (V.) mit der 30-fachen Menge $POCl_3$ im Rohr auf 140° tritt nach einigen Stdn. Lsg. ein; nach dem Abdestillieren des Chlorids im Vakuum und dem Schütteln des amorphen glasigen Rückstandes

mit W. wurde das rohe *6-Amino-2,8-dichlorpurin* (II.) als amorphe, schwach gelbe M. erhalten, die von HJ (D. 1,96) + etwas PH_3J bei 40—45° und zuletzt bei 60° zu jodwasserstoffsaurem *Adenin* (III.) reduziert wird. Zur Reindarstellung der Base führt man das Jodhydrat (in k. W. all. Blättchen) in das von KOSSEL beschriebene



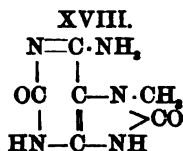
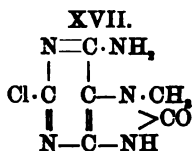
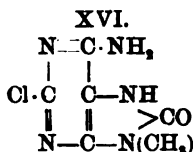
Sulfat über. — *9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin* (XVI.) entsteht, wenn man *9-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1787) (VII.) mit der zehnfachen Menge alkoh. NH_3 -Lsg. 5 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Glänzende Nadeln; besitzt keinen F.; färbt sich oberhalb 360° braun, sublimiert, rasch erhitzt, teilweise und verkohlt bei höherer Temperatur; swl. in k. W., A., viel leichter in w. NH_3 , all. in verd. Alkalien. — Chlorhydrat. Lange Nadeln oder Prismen. — Nitrat. Blättchen. — Sulfat. Biegsame Nadeln. — Das amorphe Ag-Salz färbt sich beim Kochen dunkel. — Von der 30-fachen Menge POCl_3 wird die Base bei 140° innerhalb 2 Stdn. mit sehr guter Ausbeute in *9-Methyl-6-amino-2,8-dichlorpurin* (IX.) umgewandelt. Glänzende, rhomboëderähnliche Krystalle, bezw. federförmige Aggregate feiner Blättchen aus A.; F. 270° (korrr.); l. in 70—80 Tln. h. A., viel schwerer in W. — Chlorhydrat. Kurze, schief abgeschnittene Prismen. — Au-Salz. Gelbe Nadeln aus h. verd. Salzs. — Sulfat. Sehr kleine, oft kugelig verwachsene Plättchen.



— Zur Überführung in das *9-Methyladenin* (XI.) (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2250; C. 97. II. 1007) wird die Base mit der zehnfachen Menge rauchendem HJ unter Zusatz von etwas PH_3J zunächst etwa eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt und dann allmählich erwärmt, bis Lsg. erfolgt ist. — *7-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin* (XVII.) wird aus *7-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin* (VI.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2490; C. 95. II. 1071) durch 5-stünd. Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 145—150° neben einer chlorärmeren Verb. (*7-Methyl-2,6-diamino-8-oxypurin?*), die sich durch Auskochen mit 2%iger Salzsäure entfernen lässt, erhalten. Glänzende, langgestreckte, schief abgeschnittene Blättchen aus W., die 1 Mol. H_2O enthalten, welches sie bei 125° abgeben; sublimiert bei schnellem Erhitzen teilweise und verkohlt bei höherer Temperatur; l. in ca. 1400 Tln. sd. W., bezw. 1000 Tln. h. A. — Chlorhydrat. Glänzende Blättchen, die u. Mk. wie Flaumfedern aussehen. — Aus w. Salpeters. der D. 1,16 krystallisiert das Nitrat, von stärkerer h. S. wird die Verb. zerstört. — In verd. NaOH ist die Substanz ll.; konz. Lauge fällt jedoch ein Na-Salz in biegsamen Nadelchen aus. — Das amorphe Ag-Salz ist auch, falls kein überschüssiges Ag-Salz gegenwärtig ist, beim Erwärmen beständig. — *7-Methyl-6-amino-2,8-dichlorpurin* (VIII.), wie die *9-Methylverb.* dargestellt. Sehr feine, biegsame Nadeln aus W. oder A.; färbt sich, rasch erhitzt, gegen 270° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schm., l. in ca. 1000 Tln. sd. W., 900 Tln. sd. A. oder ca. 350 Tln. sd. Amylalkohol; unl. in k. Alkalien. — Hydrochlorat. Häufig büschelförmig verwachsene Blättchen. — Au-Salz. Gezackte Aggregate von unregelmäßiger

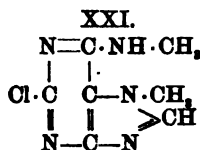
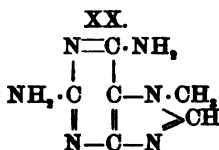
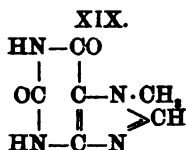
Form aus h. verd. HCl. — Pt-Salz. Gelbes Krystallpulver. — Die Überführung des 7-Methyl-6-amino-2,8-dichlorpurins in 7-Methyladenin (X.) geschieht, indem man dasselbe mit der zehnfachen Menge HJ (D. 1,96) übergießt, nach Zusatz von PH₃J unter häufigem Umschütteln etwa 1 Stunde stehen läßt und dann auf dem Wasserbade digeriert, bis kein freies J mehr bemerkbar ist. Körniges Pulver oder biegsame Nadelchen aus W.; F. 351° (korr.); sublimiert bei höherer Temperatur teilweise; l. in ca. 29 Tln. sd. W.; viel schwer in A.; wird aus der wss. Lag. durch Alkali gefällt. — Chlorhydrat. Häufig rechteckige, mikr. Täfelchen; all. in w. W. — Jodhydrat. Derbe Krystalle aus W. — Nitrat. Sehr kleine, meist kugel- oder büschelförmig verwachsene Nadeln oder Prismen. — Sulfat. Flächenreiche, manchmal prismatische Krystalle. — Pt-Salz. Spieß- oder Nadeln, die öfters durch seitliche Ansätze fransenartig gestaltet sind. — Au-Salz. Oft federförmig verwachsene, mikr. Spieß- oder Nadeln. — Ag-Salz. Äußerst feine Nadelchen aus verd. Salpeters.

Die Umwandlung der beiden Methyladenine in die entsprechenden Methylhypoxanthine wurde, in Anlehnung an die von KRÜGER (Ztschr. physiol. Ch. 18. 444; C. 94. I. 287) gegebene Vorschrift, derart ausgeführt, daß 1 Tl. Methyladenin in 20 Tln. h. W. und 0,4 Tln. konz. Schwefels. gelöst und dann bei 70° unter starkem Rühren 1 Teil NaNO₂ im Laufe einer Stunde eingetropft wurde; als die Hälfte des Nitrits eingeflossen war, ließ man gleichzeitig mit dem Nitrit noch 0,6 Tle. konz. Schwefels., verd. mit dem zehnfachen Vol. W., einlaufen. — Das 7-Methylhypoxanthin (XII.) (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2409; C. 97. II. 1109) wird am besten durch Überführung in das Nitrat gereinigt. — 9-Methylhypoxanthin (XIII.). Schmale, häufig büschelförmig vereinigte Blättchen aus W.; zers. sich, rasch erhitzt, gegen 390° (korr.); l. in 414 Teilen W. von 20°. — Chlorhydrat. In W. all. — Nitrat. Glänzende, ziemlich kompakte und flächenreiche Krystalle aus verd. Salpeters. — Pt-Salz. Feine, glänzende Nadeln. — Au-Salz. Gelbe, meist federartig vereinigte Krystallaggregate. — Na-Salz. Biegsame, ll. Nadeln. — Ba-Salz. Feine, häufig kugelförmig verwachsene Nadeln aus W. — Ag-Salz. Nadeln.



Durch dreistündiges Erhitzen von 7-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin mit der zehnfachen Menge konz. Salzs. auf 130° erhält man das 7-Methyl-6-amino-2,8-dioxy-purin (XVIII.); mkr., rhombenähnliche Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches sie beim 10-stündigen Erhitzen auf 150° abgeben; bräunt sich bei 320° u. verkohlt bei höherer Temperatur; swl. in W., A. — Na-Salz. Äußerst feine, ll. Nadeln. — Das amorphe Ag-Salz schwärzt sich beim Erwärmen in Ggw. von überschüssigem Ag-Nitrat nur langsam. — Chlorhydrat. Prismen oder feine Nadeln. Sulfat. Kugelige Krystallaggregate. — Salpeters. der D. 1,2 zerstört die Substanz beim Erwärmen; die bei Oxydation mit NaClO₂ + HCl entstehende Fl. zeigt sehr stark die Murexidrk. und enthält kein Guanidin. — Digeriert man das 7-Methyl-2,6-dichlorpurin (XIV.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2402; C. 97. II. 1108) mit der 40-fachen Menge alkoh. NH₃ 3 Stdn. bei 85–90°, so wird nur das Cl in 6 durch NH₂ ersetzt unter Bildung von 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin (XV.). Äußerst feine Nadelchen aus ca. 70 Tln. sd. W.; F. gegen 284° (korr.) unter Gasentw. — Chlorhydrat und Nitrat sind ll. in W.; Pt- und Au-Salz scheiden sich aus verd. HCl in gelben, wl. Krystallen ab. — Beim dreistündigen Erhitzen mit der zehnfachen Menge rauchender Salzs. auf 120° geht die Verb. in Heteroxanthin (XIX) über; bei der Re-

duktion mit $HJ + PH_3J$ entsteht glatt das bereits w. o. beschriebene 7-Methyladenin (X.). — Läßt man die 20-fache Menge 14%ig. wss. Salzsäure 4 Stdn. bei 160° auf 7-Methyl-2,6-dichlorpurin (XIV.) einwirken, so werden beide Cl-Atome gegen NH_2 ausgetauscht, und es entsteht das 7-Methyl-2,6-diaminopurin (XX.). Kleine, kompakte Krystalle oder, beim raschen Abkühlen der wss. Lsg., lange, meist sternförmig verwachsene Nadeln; schm. gegen 390° (korr.) unter starker Zers.; l. in ca. 90 Tln. sd. W.; swl. in A. — Chlorhydrat. Kleine Spielfe oder wetzsteinartige Krystalle. —



Sulfat. Blätter. — Nitrat, glänzende, wetzsteinartige Krystalle. — Pt-Salz. Feine, gelbe Prismen. — Au-Salz. Gelbe Nadeln, die sich beim Erwärmen der Fl. in eine körnige, gelbrote Krystallmasse umwandeln; aus der zum Sd. erhitzten Lsg. scheiden sich wiederum Nadeln ab. — Ag-Salz. Häufig sternförmig verwachsene Nadelchen. — 7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurin (XXI.) bildet sich beim Erwärmen von 7-Methyl-2,6-dichlorpurin mit A. und 33%ig. wss. Methylaminlsg. Glänzende, rhombenähnliche Blätter mit 2 Mol. Krystallwasser aus W.; schm., rasch erhitzt, bei 269° (korr.) und zers. sich bald darauf sehr lebhaft; l. in ca. 70 Tln. sd. W. — Chlorhydrat. Glänzende, schief abgeschnittene Platten oder Prismen. — Das viel schwerer l. Nitrat krystallisiert ähnlich. — Sulfat. Derbe, u. Mk. wie dicke Prismen oder sechseckige Tafeln aussehende, zl. Krystalle. — Au-Salz. Feine, gelbe Nadeln. — Pt-Salz. Mikr., swl. Tafeln. — Die Einw. des Hydrazins auf das 7-Methyl-2,6-dichlorpurin verläuft je nach den Versuchsbedingungen verschieden; kocht man gleiche Mengen des Purinkörpers und Hydrazinhydrat einige Minuten in wss. Lsg., so entsteht hauptsächlich das gegen Oxydationsmittel (Pt- oder Cu-Salze) sehr empfindliche 7-Methyl-6-(?)-hydrazinochlorpurin, $C_6H_4N_4Cl \cdot NH \cdot NH_2$ (feine, vielfach büschelförmig verwachsene Nadeln aus A.; bräunt sich oberhalb 200° und verkohlt bei höherer Temperatur; l. in ca. 70 Tln. h. W., erheblich schwerer l. in A., fast unl. in Ä.; ll. in verd. NaOH; in NH_3 nicht löslicher, als in W.; in verd. Minerals. bei gelindem Erwärmen ll. — Chlorhydrat. Farblose, häufig schief abgeschnittene Säulen. — Sulfat. Nadeln oder Prismen. — Pikrat. Feine gelbe Nadeln; F. 160–162° unter Zers.). Läßt man dagegen 1 Mol. N_2H_4 auf 2 Mol. 7-Methyl-2,6-dichlorpurin einwirken, so erhält man das Hydrazomethylchlorpurin, $C_6H_4N_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4N_4Cl$, eine Verb., die man auch durch Einw. von Methylchlorpurin auf Methylhydrazinochlorpurin in Ggw. von Na-Acetat darstellen kann. Die Substanz, die ein Mol. Krystallwasser zu enthalten scheint, ist in h. W. oder A. recht wl., beim Erhitzen zers. sie sich, ohne zu schm.; in w. Minerals. ist sie zll.; Chlorhydrat und Sulfat, von denen das letztere in der Kälte zwl. ist, krystallisieren gut; Ammoniak löst sehr leicht mit gelber Farbe; die ebenfalls gelben Legg. in fixen Alkalien färben sich beim Erwärmen dunkler. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 104–22. 14/2. [21/1.] I. Berliner Univ.-Lab.)

STELZNER.

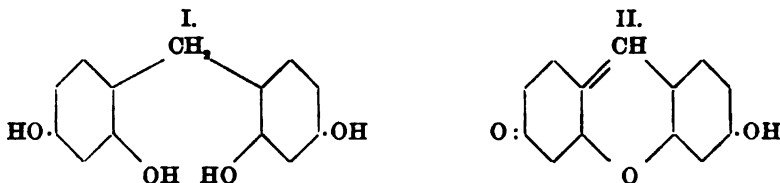
Rudolf Andreasch, Über einige Thioharnstoffderivate. Durch Erwärmen von Methyl- u. Äthylamin mit Chloressigs., bez. α -Brompropionsäureester in alkoh. Lsg. wurden die folgenden Thiohydantoine dargestellt, deren Bezeichnung im Sinne

des Schemas
$$\begin{array}{c} (\beta) \quad H_2C-S \\ | \\ >O:NH(n) \\ (\alpha) \quad OC-NH(\sigma) \end{array}$$
 erfolgt ist: *n*-Äthylthiohydantoin, $C_6H_5N_2SO$, Nadeln, F. 144°. — *n,n*-Diäthylthiohydantoin, $C_8H_{11}N_2SO$, all. Nadeln, F. 41°. —

β-Methyl-*n*-äthylthiohydantoin, $C_8H_{10}N_2SO$, Äthylallylthiohydantoin, $C_8H_{10}N_2SO$, und Äthylphenylthiohydantoin, $C_{11}H_{12}N_2SO$, wurden als schwach gelbliche, dickfl. Öle gewonnen; letzteres gab mit Benzaldehyd das *β*-Benzylidenäthylphenylthiohydantoin, Nadeln vom F. 90°. — *β*-Methyläthylphenylthiohydantoin, $C_{11}H_{14}N_2SO$, glashelle Nadeln, F. 101°. — Durch Einleiten von CN in die alkoh. Lsg. der betreffenden Thioharnstoffe u. Erhitzen der entstandenen Cyanide mit Salzsäure wurden die folgenden Thioparabansäuren bereitet, die sich durch Erwärmen mit $AgNO_3$ in alkoh. Lsg. in die zugehörigen Parabansäuren umwandeln ließen: Äthylthioparabansäure, $C_8H_8N_2SO_3$, strahlig angeordnete, goldgelbe Nadeln, F. 66°. — Diäthylthioparabansäure, $C_8H_{10}N_2SO_3$, flache, gelbe Nadeln oder Prismen, F. 102°. — Äthylparabansäure, $C_8H_8N_2O_3$, harnstoffähnliche Nadeln, F. 45°. — Diäthylparabansäure, $C_8H_{10}N_2O_3$, sll. Nadeln, F. 46°. — Methyläthylthioparabansäure, $C_8H_8N_2SO_3$, gelbe, lockere Nadelchen, F. 62°, die beim Entschwefeln die von VAN DER SLOOTEN (Apoth.-Ztg. 12. 5; C. 97. I. 284) aus Äthyltheobromin mittels CrO_3 erhaltene Methyläthylparabansäure, $C_8H_8N_2O_3$, vom F. 44° liefern. — Methylallylthioparabansäure, $C_8H_8N_2SO_3$, gelbe Nadeln, F. 56°. — Methylallylparabansäure, $C_8H_8N_2O_3$, Nadeln, F. 42–43°; krystallisiert schwer. — Äthylallylthioparabansäure, $C_8H_{10}N_2SO_3$, goldgelbe, verfilzte Nadeln, F. 54°. — Äthylallylparabansäure, $C_8H_{10}N_2O_3$, spröde Nadeln, F. 66°. — Methylphenylthioparabansäure, $C_{10}H_{10}N_2SO_3$, schwefelgelbe Nadeln oder orangefelbe, sechsseitige Tafeln, F. 170°; wird von $BaCO_3$ in Oxalsäure und Methylphenylthioharnstoff gespalten. — Methylphenylparabansäure, $C_{10}H_{10}N_2O_3$, cholestrophanähnliche Blättchen, F. 148°. — Äthylphenylthioparabansäure, $C_{11}H_{10}N_2SO_3$, jodbleiähnliche Schuppen, F. 174°. — Äthylphenylparabansäure, $C_{11}H_{10}N_2O_3$, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigte Nadelchen, F. 97°. — Diphenylthioparabansäure, $C_{16}H_{10}N_2SO_3$, bronzefarbige, wollige Nadeln, F. 228°; liefert beim Entschwefeln die bereits bekannte Diphenylparabansäure, $C_{16}H_{10}N_2O_3$. — Di-*p*-tolylthioparabansäure, $C_{17}H_{14}N_2SO_3$, bronzefarbige, verfilzte Nadelchen, F. 236°; die zugehörige Di-*p*-tolylparabansäure, $C_{17}H_{14}N_2O_3$, ist ebenfalls bereits bekannt. Unsymmetrisch zweifach substituierte Harnstoffe scheinen sich mit Cyan nicht zu verbinden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 137–39. 14/2. [22/1.])

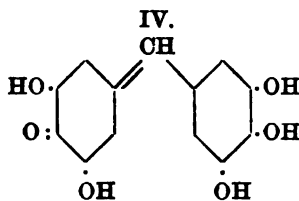
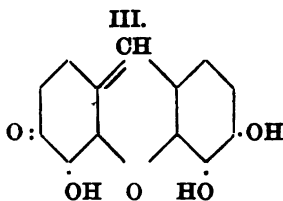
STELZNER.

Leopold Kahl, Über Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Phenolen und Phenolcarbonsäuren und davon derivierende Diphenylmethanfarbstoffe. Während solche Kondensationsprodd. aus Aldehyden u. Phenolen, die wie das Methylendiresorcin (I.) mindestens vier OH-Gruppen enthalten, von denen je zwei in *o*- und *p*-Stellung zur CH_2 - (bzw. CHR-) Gruppe stehen müssen, bei der Oxydation Oxyfluorone vom Typus II. liefern (MÖHLAU, KOCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2887; C. 94. II. 1036), lassen sich Substanzen wie das *p*-Dioxydiphenylmethan, $HO^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH^4$, zu aurinartigen Diphenylmethanfarbstoffen, z. B. $O : C_6H_4 : CH : C_6H_4 : OH$, oxydieren.

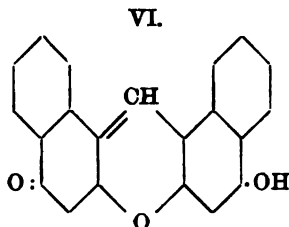
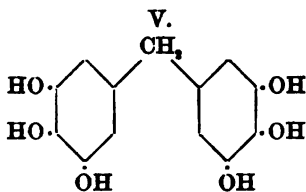


— Das aus Pyrogallol und Formaldehyd erhältliche Methylendipyrrogallol (CARO, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 947; C. 97. I. 742) muß, da es bei der Oxydation nicht Formaldehydotrioxifuoron (III.), sondern Formopyrogallaurin (IV.) ergibt, ein Analogon des Pyrogallaurins von CARO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2675; C. 92. II. 744) die Konstitution V. besitzen; man stellt es vorteilhaft dar, indem man zur Lsg. von 50 g

Pyrogallol in 250 ccm W. 15 g Formaldehydsg. von 40% und dann langsam unter Rühren soviel konz. Salzs. (ca. 125 ccm) hinzuffügt, bis der sofort ausfallende Nd. sich nicht mehr vermehrt. Die Ausbeute beträgt 16% des angewendeten Pyrogallols; schon ganz geringe Mengen überschüssigen Aldehyds führen zur B. einer filzigen rötlichen M. Beim Lösen in k. konz. Schwefels. oxydiert sich das Methylendipyrogallol, während sich SO_2 entwickelt, innerhalb 24 Stunden zum *Formopyrogallaurin*



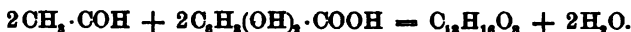
(IV.), einem schwarzen, metallglänzenden Pulver, das in h. W. unl., in A. dagegen nur wl. ist; von kohlensauren Alkalien wird es mit braungrüner, von Ätzalkalien mit grüner Farbe leicht aufgenommen, doch sind diese Färbungen sehr unbeständig und gehen bald in ein schmutziges Grau über. Gechromte Wolle wird von Formopyrogallaurin violett gefärbt. — Acetaldehyd liefert mit Pyrogallol zwei Kondensationsprodd.; fügt man zur Lsg. von 50 g Pyrogallol in 200 ccm W. 8,8 g des Aldehydes und dann unter Schütteln 125–150 ccm konz. Salzs., so scheiden sich beim



Erwärmen der Fl. auf dem Wasserbade Krystalle aus, die eine Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ darstellen. Dieselbe krystallisiert aus 50%igem A. in Nadeln oder Prismen, die bei 110° wasserfrei werden; wl. in abs. A., Ä., Aceton, Methylalkohol, Essigester; leichter l. in verd. A.; wl. in kohlensauren Alkalien mit gelbbrauner Farbe, ll. in Ätzalkalien; diese Legg. färben sich an der Luft rot, dann gelbbraun. Die Substanz, die in konz. Schwefels. auch in der Wärme unl. ist, bildet keine Farbstoffe u. zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — In Ggw. überschüssigen Aldehyds u. bei gewöhnlicher Temperatur wird aus dem Pyrogallol nur ein amorphes, nicht weiter untersuchtes Prod. erhalten. — Mit Naphtoresorcin (1,3-Dioxynaphthalin; vgl. FRIEDLÄNDER, RÜDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1609; C. **96**, II, 298) liefert Formaldehyd das *Methylendinaphtoresorcin*, $\text{CH}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2]_2$. Unregelmäßige Blättchen, bez. Nadeln aus viel h. W.; ll. in A., Ä., Eg., kohlensauren und ätzenden Alkalien; letztere Legg. färben sich an der Luft braungelb, dann braunrot; schm. unter Rö-tung bei $164,5^\circ$; l. in konz. Schwefels. mit gelbroter Farbe und stark grüner Fluoreszenz. Das hierbei entstehende *Formaldehydoxynaphthofluoron* (VI.), bildet ein dunkelgelbes bis braunes, körnig krystallinisches Pulver; swl. in W., A., leichter l. in Eg. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz; unl. in Ä., Aceton, Bal.; l. in kohlens. und ätzenden Alkalien mit gelbroter Farbe und starker gelbgrüner Fluoreszenz, in konz. Schwefels. mit rötlichgelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz. [Ann. von R. MÖHLAU. Auch die gelben Legg. des Formaldehydoxyfluorons, Form-

aldehydoxytolufluorons u. Acetaldehydoxyfluorons (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2887; C. 94. II. 1036) in konz. Schwefels. fluoressieren grün.]

Mit Phenolcarbonss. reagieren die Aldehyde allgemein wie mit Phenolen, indem der Aldehydrest 2 Mol. der SS. vereinigt; nur Acet- u. Benzaldehyd verhalten sich abweichend. — Aus Formaldehyd und Salicyls. wird die schon im DRP. 49 970 von GEIGY & Co. beschriebene *Methylendisalicylsäure*, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{COOH}]_2$, gewonnen, die nicht gut krystallisiert erhalten werden konnte, in W. swl., in A. und Essigs. ll. ist, bei 238° erweicht und bei 242° schm.; fügt man unter guter Kühlung zu ihrer Lsg. in der zehnfachen Menge konz. Schwefels. die einem Mol. N_2O_5 entsprechende Menge Nitrosylschwefelsäure, so färbt sich die Fl. rot, und beim Aufgießen auf Eis scheidet sich die *Formaurindicarbonsäure*, $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}):\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, in orangen Flocken aus. Das mittels seiner Schwefligsäureverb. gereinigte Produkt bildet, mehrmals aus Aceton umgelöst, ein gelbrotes, in A., Aceton, Ä., Eg. ll. Pulver, das sich in kohlens. Alkalien mit gelblicherer, in Ätzalkalien mit dunkelroter Farbe l.; die Ca-, Ba- u Al-Salze der S. sind in W. unl. — Die homologe *Methylendikresotinsäure*, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{COOH}]_2$, aus Formaldehyd u. o-Kresotins., krystallisiert aus A. oder Eg. in Prismen; ihr F. wurde von GEIGY & Co. zu 290° angegeben. Vf. beobachtete, daß die S. unter Aufschäumen bei 276—277° schm. — Acetaldehyd reagiert mit β -Resorcyls. nach der Gleichung:



Das Produkt $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$ krystallisierte nicht, war sehr hygroskopisch, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. und l. sich sehr wenig in W., leichter in A., Ä., Eg., Essigester. — Aus Acetaldehyd und Galluss. wurde in Ggw. von konz. Schwefels. eine *Verbindung* $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ erhalten, die sich aus 50%ig. A. in Prismen ausschied, in A. und Ä. l. war und sich beim Erhitzen, ohne zu schm., zers.; ihre alkal. Lsgg. färbten sich an der Luft gelbbraun; von Nitrosylschwefels. wurde sie violett gefärbt. — Benzaldehyd und Galluss. (je 2 Mol.) vereinigten sich in konz. Schwefels., unter Abspaltung von 4 Mol. H_2O , zu einer *Verbindung* $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_8$, die aus 50%ig. Essigs. in Form in W. unl., in A. oder Eg. l., undurchsichtiger Krystallwarzen herauskam, die sich in konz. Schwefels. mit brauner, nach Zusatz von Nitrosylschwefelsäure schmutzigtrotvioletter Farbe lösten; in kohlens. Alkalien l. sich die Substanz nur wenig, leichter in Ätzalkalien und NH_3 mit vergänglicher, rotbrauner Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 143—51. 14/2. [21/1.] Labor. für Farbenchemie und Färbertechnik. Techn. Hochschule Dresden.)

STELNER.

H. Cousin, *Über einige neue Derivate des Brenzkatechins. Trichlorbrenzkatechin*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, entsteht durch langsames Zufügen von 6 Cl, in Eg. gel., zu einer Lsg. von 1 Mol. Brenzkatechin in Eg., Ausfällen mit W. und Umkrystallisieren aus verd. A. Weiße Prismen, welche sich am Licht rasch färben, unl. in W., l. in A., Ä., F. 104—105°. Über H_2SO_4 getrocknet, verliert die Verb. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und schmilzt dann bei 134—135°. — α -Dibrombrenzkatechin, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{OH})_2$, entsteht durch Einw. von 4 Br auf 1 Mol. Brenzkatechin in Eisessigs. — Krystallisiert in Prismen, welche sich an der Luft färben, ist unl. in W., l. in A., Ä., F. 92—93°. Sein *Diacetat* bildet weiße Nadeln, F. 109—110°. Giebt mit CH_3J das von MEROK dargestellte *Dibromveratrol*. — β -Dibrombrenzkatechin, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})^2(\text{Br})^2(\text{OH})(\text{OH})^2$, bildet sich aus o-Nitrophenoldibromid durch Reduktion, Diazotierung der NH_2 -Gruppe u. Umwandlung in die OH-Gruppe mittels sd. W. und Cu-Pulver. Weiße, leicht veränderliche Krystalle, F. 58—60°; *Diacetat*, F. 109—110°.

3-Nitroveratrol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^2(\text{OCH}_2)^2(\text{NO}_2)^2$, dargestellt durch Einw. von OH_2J auf das mit Wasserdampf flüchtige α -Nitrobrenzkatechin von WESELSKY und BENEDICT; gelbliche Nadeln, unl. in W., l. in A. und Ä., F. 64—65°. Giebt mit Br in

Eisessiglag. ein *Dibromid*, F. 149—150°, gelbliche Prismen, welches auch durch Einw. von rauchender HNO_3 auf das Dibromveratrol MERCK entsteht. Aus dem in Ä. gel. α -Nitrobrenzkatechin von WESELSKY und BENEDICT erhält man mit 2 Br ein durch Wärme leicht zers. *Monobromid*, goldgelbe Prismen, F. 109—110°. — β -Nitrobrenzkatechin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OH})(\text{NO}_2)^2$ (nicht flüchtig mit Wasserdampf, WESELSKY und BENEDICT), bildet in äth. Lsg. mit Br ein Monobromid vom F. 138—140°, welches orangerote Salze mit Basen giebt. Aus diesem Monobromid entsteht mit CH_3J ein *Nitrobromveratrol* vom F. 111—112°, gelbliche Nadeln. Aus dem β -Nitrobrenzkatechin erhält man mit CH_3J das von MERCK durch direkte Einw. von HNO_3 auf Veratrol dargestellte *4-Nitroveratrol*.

Brenzkatechinmonosulfosture, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})^2$, entsteht durch Einw. von 2 Tln. gewöhnlicher H_2SO_4 auf 1 Tl. Brenzkatechin bei Zimmertemperatur (mehrere Tage) oder auf dem Wasserbade (mehrere Stunden). Strahlige, veränderliche und zerfließliche M., F. 52—54°. Ba.-Salz kristallisiert mit 4 H_2O . — *Brenzkatechindisulfosture*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})(\text{SO}_3\text{H})^2$, bildet sich beim Erhitzen von Brenzkatechin mit dem vierfachen Gewicht H_2SO_4 (30% Anhydrid enthaltend) auf dem Wasserbade. Strahlige, veränderliche M., all. in W. K.-Salz kristallisiert mit 1 H_2O . (J. Pharm. Chim. [6] 7. 102—6. 1/2.) v. SODEN.

M. Rogow, *Über einige Kondensationsprodukte des Piperonals, Vanillins und Protokatechualdehyds*. Piperonyliden-*p*-aminophenol, $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, bildet sich bei Zimmertemperatur, wenn man die Lsg. äquimolekularer Mengen Piperonal u. *p*-Aminophenol in 10%/ig. Essigs. 24 Stunden sich selbst überläßt. Graues krystallinisches Pulver; F. 208—209°. — Piperonyliden-*p*-anisidin, $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, Nadeln aus Lg.; F. 121°; ll. in Aceton, Essigester, CHCl_3 ; ll. in in Bzl., Ä. — 4-Oxy-3-methoxy-benzyliden-*p*-aminophenol, $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, aus Vanillin und *p*-Aminophenol. Braunes krystallinisches Pulver aus Bzl.; F. 203°; ll. in Aceton, Essigester; wl. in CHCl_3 , Ä.; fast unlösl. in Lg. — 4-Oxy-3-methoxy-benzyliden-*p*-anisidin, $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$. Beim Zusammenreiben von Vanillin und *p*-Anisidin bildet sich die Verb. als goldgelbe Masse; aus Lg. werden farblose, zugespitzte Prismen vom F. 137° erhalten, die in Aceton, Essigester, CHCl_3 ll., in Ä. zll. sind. — 3,4-Dioxybenzyliden-*p*-anisidin, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, entsteht beim Kochen von *p*-Anisidin mit Protokatechualdehyd in alkoh. Lsg.; glitzernde, goldgelbe Krystalle aus Bzl.; F. 161 bis 161,5°; ll. in Aceton, Essigester, h. CHCl_3 ; zll. in Ä.; wird in alkoh. Lsg. von FeCl_3 braunrot gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 175—76. 14/2. [31/1.]) STELZNER.

Louis Simon, *Neue Farbreaktion des Phenylhydrazins*. Wird eine Phenylhydrazinlag. mit einigen Tropfen wss. Trimethylaminlag. erhitzt, dann mit einigen Tropfen einer wss. Lsg. von Nitroprussidnatrium u. mit konz. KOH-Lsg. versetzt, so entsteht schon bei Zusatz des Nitroprussidnatriums eine blaue Färbung, welche bei Ggw. von überschüssigem Nitroprussidnatrium grünlich, bei Zusatz der KOH dunkelblau wird. Bei Zusatz einer geringen Menge Essigs. vor oder nach dem Zusatz der KOH wird die blaue Färbung in himmelblau verändert. Diese Rk. gestattet den Nachweis des Phenylhydrazins bis zu einer Verdünnung von $\frac{1}{50000}$. Bei einer Verdünnung von $\frac{1}{1000}$ entsteht noch eine sehr dunkle Färbung, welche nach $\frac{1}{4}$ Stde. verschwunden ist. Die Ggw. von A. u. Ä. hindert die Rk. nicht, dagegen ist Chlf. u. Bzl. hinderlich. Aceton zeigt die LEGAL'sche Rk. Die Ggw. von SS. verhindert das Auftreten der Färbung, bis KOH zugesetzt ist. Überschüssige Essigs. bewirkt Umschlag der Färbung in Rot, Zusatz von HCl bringt eine Veränderung der Farbe nach Rot u. dann Entfärbung hervor. Ggw. von NH_3 hindert die Rk. nicht. Beim Erhitzen verschwindet die Färbung, und allmählich färbt sich die Lsg. rot (bei Ggw. von KOH) u. hellgelb, wenn KOH nicht zugesetzt wird. Da Hydrazone, wie Pyruvinsäurehydrazone, und

auch Formylphenylhydrazin, as-Methylphenylhydrazin, Hydrazinhydrat u. Semicarbazid die Rk. nicht zeigen, andererseits aber o-Kresylhydrazin u. p-Bromphenylhydrazin die blaue Färbung geben, so scheint die Rk. anscheinlich bei den im aromatischen Kern substituierten Derivaten des Phenylhydrazins einzutreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 483—85. [7/2.*]) HESSE.

Wilhelm Traube u. E. Hoffa, *Über die Hydrazinoessigsäure*. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2729; C. 97. I. 59.) Die freie *Hydrazinoessigsäure* oder das *Aminoglykokoll*, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, erhält man aus ihrer l. c. beschriebenen Oxybenzalverb., indem man dieselbe in wenig W. suspendiert, 1 Mol. Schwefels. zufügt und so lange Dampf durch die Fl. leitet, als noch Salicylaldehyd übergeht; der mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ von Schwefels. und darauf mit Ammoncarbonat von Ba befreite Kolbenrückstand hinterläßt nach dem Eindampfen im Vakuum die S. als allmählich erstarrenden, dicken Sirup. Durch Eintropfen der wss. Lsg. in A. gewinnt man Nadelchen vom F. 152° unter Zers.; all. in W., unl. in A., Ä., Bzl.; die nicht zu verd. wss. Lsg. reduziert FEHLING'sche Fl. schon bei gewöhnlicher Temperatur; mit Basen konnten keine Salze dargestellt werden, dagegen wurde das Chlorhydrat als unl. dicker Sirup, das Jodhydrat in Prismen erhalten. — Beim Einleiten von HCl -Gas in die alkoh. Lsg. der S. bildet sich leicht der *salzsaure Hydrazinoessigsäureäthylester*, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$; stark glänzende Blättchen, resp. hexagonale Tafeln aus A.; F. 153° ; unter beträchtlicher Abkühlung in W. all.; der freie Ester wird von K_2CO_3 in Form gelber, in W. etwas l. Tropfen abgeschieden, die sich zu einem schwerflüchtigen Öl vereinigen, dessen Dämpfe Lackmus bläuen u. mit Salzs. oder Essigs. weiße Nebel bilden; FEHLING'sche Lsg. reduziert der Ester schon in der Kälte. — *Dibenzoylhydrazinoessigsäureäthylester*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Nadeln aus A.; F. 113° ; zll. in A., Ä., Bzl.; unl. in W.; völlig indifferent gegen FEHLING'sche Lsg.; beim Verseifen mit Alkalien wird die freie S. als nicht krystallisierende M. erhalten. — Die Einw. der Cyans. auf den Hydrazinoessigester führt zu drei verschiedenen Prodd., von denen zwei durch direkte Vereinigung je eines Moleküls $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ und CHNO entstanden sind, — der Carbonamidohydrazoessigsäureäthylester und der Amidohydantoinensäureäthylester —, während das dritte infolge von Abspaltung eines Mol. A. aus dem zweiten hervorgegangen u. als Amidohydantoin aufzufassen ist. Die Substanzen, die sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen FEHLING'sche Lsg. und Benzaldehyd scharf charakterisieren ließen, wurden durch ihre ungleiche Löslichkeit in A., resp. Bzl. von einander getrennt. —



Carbonamidohydrazoessigsäureäthylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Feine Nadelchen aus Bzl.; F. 122° ; all. in W.; reduziert FEHLING'sche Lsg. schon bei schwachem Erwärmen; vereinigt sich nicht mit Benzaldehyd. — *Amidohydantoinensäureäthylester*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Prismen aus Bzl.; F. $70-74^\circ$; all. in W.; in Bzl. weit löslicher, als die voranstehende Verb.; reduziert FEHLING'sche Lsg. erst bei längerem Kochen; vereinigt sich in schwach saurer wss. Lsg. mit Benzaldehyd zu der Benzalverb. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$, die aus W. in Nadelchen vom F. 150° herauskommt. — *Amidohydantoin* (I) wird am leichtesten aus salzs. Hydrazinoessigester, überschüssigem KCNO und Verseifung der dabei vorwiegend gebildeten Ester durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit verd. Schwefels. dargestellt. Zur Isolierung dient die leicht erhaltliche Benzalverb. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$ (Nadeln aus W. oder besser A.; F. 244°), die beim anhalten-

den Durchleiten von Wasserdampf durch die mit 1 Mol. HCl versetzte wss. Lsg. das salz. Amidohydantoin, $C_6H_4N_2O_2 \cdot HCl$, ergab (glänzende, harte Kryställchen; F. 203° unter Zers.; sl. in W.; zw. in A.; reduziert FEHLING'sche Lsg. erst beim Erwärmen). — Durch Kombination der Hydrazinoessigs. mit Phenylsenföf nach der Methode von MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3278; C. 92. I. 140) wird die *Phenylthioamidohydantoinensäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$, gewonnen. Nadeln aus W.; F. 135°; ll. in A.; zl. in W. — K-Salz. Krystalle vom F. 190°; äußerst ll. in W. — Die Benzalverb. schm. bei 245° und ist in W. oder A. swl., in Aceton ll. — Durch Erhitzen mit W. auf 103° geht die S. in *Phenylthioamidohydantoin* (II) über, das in Form nicht ganz farbloser Krystalle vom F. 165° analysiert wurde. — Aus Methylsenföf und Hydrazinoessigs. wurde das analoge *Methylthioamidohydantoin* bereitet, das sich aus A. in Krystallen von F. 120° abschied. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 162—69. 14/2. [22/1.] I. Berl. Univ.-Lab.)
STELZNER.

P. Cazeneuve u. Moreau, *Über die aromatischen Urethane des Conicins*. Die Einw. von Conicin auf Phenolcarbonate ist weniger energisch, als die des Piperidins. Zur Darstellung der Urethane werden zwei Moleküle Conicin mit einem Molekül Phenolcarbonat eine Stunde lang gekocht. — *Phenolconicinurethan*, $CO < \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_{10} \\ O \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$, durch Erhitzen von 11,5 g Phenylcarbonat mit 12,7 g Conicin auf 160°, Behandeln des Einwirkungsprod. mit HCl, dann mit verd. Alkali und Ausschütteln mit Ä. gewonnen, nicht krystallisierbare Fl., Kp. 325°, $[\alpha]_D^{20} = +3,66^\circ$, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in W. — *Guajakolconicinurethan*, $CO < \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_{10} \\ O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 \end{smallmatrix}$, aus 13,7 g Guajakolcarbonat und 12,7 g Conicin in gleicher Weise dargestellt, zähe Fl., Kp. 277°, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl. — α - u. β -*Naphtolconicinurethan*, $CO < \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_5 \\ O \cdot C_{10}H_7 \end{smallmatrix}$, sehr zähe Fl., Kp. >300°, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 481—83. [7/2.*])
HESSE.

A. Reyhler, *Beitrag zur Untersuchung der Sulfonverbindungen des Camphers*. Konz. H_2SO_4 wirkt bei 100° auf Campher sehr energisch, in der Kälte dagegen fast gar nicht ein. Verdünnt man dagegen den Campher mit Essigs. oder Essigsäureanhydrid, so ist die Einw. eine lebhaftere. Zur Darst. einer Camphersulfons. verfährt man in folgender Weise: 2 Mol. Essigsäureanhydrid werden unter Kühlung mittels Kältemischung mit 1 Mol. H_2SO_4 (66 B6.) versetzt und zu dem entstehenden Essigschwefelsäureanhydrid 1 Mol. grob gepulverter Campher gegeben. Nach einigen Stunden beginnt die Auskrystallisation der *krystallinischen Camphersulfonsäure*. Die höchste Ausbeute von 50% wird erst nach einigen Wochen erreicht, nach drei Tagen sind 40% auskrystallisiert. Die abgesaugten Krystalle werden mit Ä. gewaschen u. getrocknet. Aus den Mutterlaugen läßt sich eine *amorphe Camphersulfonsäure* in der Weise gewinnen, daß man die H_2SO_4 mit $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert, den Überschuss des Baryts mit verd. H_2SO_4 neutralisiert, nochmals filtriert und bis zur Sirupskonsistenz eindampft, indem man durch Erneuerung des verdampfenden W. eine vollständige Abdestillation der Essigs. bewirkt.

I. Die krystallinische Camphersulfonsäure, $C_{10}H_{16}O \cdot SO_3H$, wird aus Essigsäure in doppeltbrechenden, an feuchter Luft zerfließlichen Prismen, F. 193°, $[\alpha]_D^{20} = +21^\circ$, ll. in W., wl. in k. Essigs., fast unl. in Ä., erhalten. Beim Erhitzen auf 200° entsteht ein Geruch nach *Carvakrol*. Die wss. Lsg. der S. wird durch $BaCl_2$ nicht getrübt. — Ammoniumsalz, glänzende Prismen, l. in W. — Ba-Salz, krystallinische Krusten, l. in W. — Neutrales Chininsalz, kleine Prismen, l. in W. mit blauer Fluoreszenz. — Basisches Chininsalz, lange Nadeln, schm. unter sd. W., weniger l. als das neutrale Salz. — *Camphersulfonsäurechlorid*, $C_{10}H_{16}O \cdot SO_2Cl$, doppelt-

brechende Prismen (aus Ä.), F. 67–68°, unl. in W., swl. in PAc., ll. in Ä. — *Camphersulfonsäureamid*, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2NH_2$, durch Einw. von konz. NH_3 auf das Chlorid gewonnen, krystallisiert in zwei Modifikationen: Blättchen (aus sd. alkoh. Lag.), F. 220° und kleine Prismen (aus den Mutterlaugen), F. 125–126°. — *Camphersulfonsäureanilid*, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2NHC_6H_5$, durch Erhitzen des Camphersulfonsäurechlorids mit Anilin auf dem Wasserbad dargestellt, doppeltbrechende Prismen (aus A.), F. 119°, unl. in W., l. in A. u. Ä. — *Camphersulfonsäurephenylester*, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2C_6H_5$, dickes, schwach phenolartig riechendes Öl, unl. in W.

Camphersulfonsäureoxim, $C_{10}H_{15} \cdot \begin{smallmatrix} SO_2H \\ NOH \end{smallmatrix}$, Prismen (aus absol. A.), F. 177–178°, l. in W., wl. in k. A., l. in sd. A. Dieses Oxim bildet ein interessantes Ausgangsmaterial für eine neue Campholenreihe. — *Camphersulfonsäurephenylhydrazon*, $C_{10}H_{15} \cdot \begin{smallmatrix} SO_2H \\ N \cdot NHC_6H_5 \end{smallmatrix}$, F. 235°, unl. in W., ll. in einer wss. KOH-Lag. — Eine Verbindung $C_{10}H_{15} \cdot \begin{smallmatrix} SO_2NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix} \cdot HCl$ scheint bei der Einw. von 2–3 Mol. Phenylhydrazin auf Camphersulfonsäurechlorid zu entstehen, feine Nadeln, F. 149–151° (Zers.), l. in k. W., unl. in Ä., reduziert schnell FEHLING'sche Lag., wird von w. wss. KOH-Lag. zers.

II. Die amorphe Camphersulfonsäure, das sekundäre Sulfurierungsprod. des Camphers, entsteht in geringerer Menge, als die kryst. S., ist eine gelbliche, sirupöse M., l. in W. — Ba-Salz, amorphes, gelbes Salz. — Ammoniumsalz, ll. in W., zeigt bei längerem Aufbewahren im Exsikkator Anzeichen von Krystallisation. — Das Camphersulfonsäurechlorid konnte nicht rein erhalten werden. — Ein Phenylhydrazon entstand nicht. Die sirupöse S. enthält anscheinend die Ketongruppen nicht mehr (?). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 120–28. 5/2.) HESSE.

J. Teherniac, *Bemerkungen zu der Mitteilung von John Procházka: Oxydation des Naphtalins mittels Permanganat*. Vf. weist, gegenüber der von PROCHÁZKA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3108; C. 98. I. 342) veröffentlichten Mitteilung, darauf hin, daß seine l. c. erwähnten Patente ausführliche Angaben über die Oxydation des Naphtalins mittels $KMnO_4$ oder des viel günstigeren Manganates enthalten, korrigiert einige ungenaue Angaben von PROCHÁZKA und stellt eine ausführliche Beschreibung der Phtalons. und ihrer Derivate in Aussicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 139. 14/2. [17/1.]) STELZNER.

H. Schadee van der Does, *Die Aufhebung der Koagulationsfähigkeit gewisser Eiweißkörper durch metallisches Silber*. Wurde frisches, klar filtriertes Hühneriweiß oder Blutserum vom Kalbe zu je 10 g mit ca. 0,05 g metallischem Silber geschüttelt, so gab das Filtrat die Eiweißproben, hatte aber seine Koagulationsfähigkeit eingebüßt. Die Globuline der so behandelten Eiweißlagg. waren nicht durch Verdünnen mit W. auszufällen. Die Eiweißlagg. hatten geringe Menge Silber aufgenommen. Hingegen koagulierten Eiweißlagg., welche mit frisch gefälltem Chlor- oder Schwefelsilber geschüttelt waren u. diese aufgenommen hatten. Die mit Silber geschüttelten Eiweißlagg. widerstanden drei Wochen der Fäulnis. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 351–53. 3/2. [15/11. 1897.] Leiden.) SIEGFRIED.

Rudolf Cohn, *Erwiderung*. PANZER (Ztschr. physiol. Ch. 24. 138; C. 98. I. 120) hat im Gegensatz zu Vf. (Ztschr. physiol. Ch. 22. 153; C. 96. II. 181) durch Spaltung des Caseins mit rauchender Salzs. große Mengen Glutamins. erhalten. Vf. hat inzwischen ebenfalls diese S. in großen Mengen gewonnen und verweist in betreff des näheren auf seine bevorstehende zweite Mitteilung, die schon früher in Aussicht gestellt sei. (Ztschr. physiol. Chem. 24. 358–59. 3/2. [1/12. 1897.]) SIEGFRIED.

Eugène Charabot, Untersuchung über französisches Pfefferminzöl. Das Öl wurde verseift und in den Verseifungsaläugen *Valeriansäure* und *Essigsäure* nachgewiesen. Die Bestimmung des esterifizierten Menthols, des freien Menthols und des Menthons erfolgte nach der Methode von POWER und KLEBER und ergab folgende Resultate:

	Öl von 1895er Ernte	Öl von 1896er Ernte	Dasselbe, rektifiziert	Öl von 1896er Ernte
D ¹⁵	0,921	0,918	0,918	0,918
Drehungsvermögen bei 18° (100 mm)	−6° 38′	−5° 54′	−7° 06′	−6° 40′
Estergehalt	9,5%	10,0%	9,8%	7,1%
Freies Menthol	39,4 „	35,7 „	37,8 „	38,7 „
Gesamtmenthol	46,0 „	43,7 „	45,5 „	44,3 „
Menthon	9,0 „	8,8 „	9,6 „	8,9 „

Das französische Pfefferminzöl unterscheidet sich von dem amerikanischen, englischen und japanischen Pfefferminzöl also durch seine physikalischen Eigenschaften, insbesondere durch das Drehungsvermögen.

Vf. berichtet noch über die Unters. einer Abart der Pfefferminze, welche eine Veränderung des Blütenstandes aufweist und von den französischen Bauern „menthe basiliquée“ genannt wird. Die Veränderung ist die Folge eines Insektenstiches. Das aus solchen Pfefferminzpflanzen gewonnene Öl hat einen sehr gewöhnlichen Geruch, D¹⁵. 0,924, Drehungsvermögen (100 mm) +7°, Estergehalt: 8,2%, Gesamtmentholgehalt 41% und Menthongehalt: 3%. In einer Tabelle giebt Vf. die bei der Dest. erhaltenen Fraktionen nebst deren Drehungsvermögen des normalen Pfefferminzöles und des aus „menthe basiliquée“ erhaltenen Öles an. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 117—20. 5/1.)

HESSE.

Duyk, Über ätherische Öle in chemischer und industrieller Beziehung. (Forts. von Seite 513.) Behandelt Vanillin, Sassafrasöl, Piperonal und Petersilienöl aus Früchten. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 123—27. 1/2.)

V. SODEN.

Karl Andrlík u. Emil Votocek, Über eine Rübenharzsäure. Vff. untersuchten den von KOLLREPP in einem schlecht filtrierenden Schlamm der ersten Saturation gefundenen Körper, Isocholesterin eingehend und stellten fest, daß es sich nicht, wie KOLLREPP annahm, um ein Isomeres des Cholesterins, sondern um einen den Harzen nahestehenden Stoff handle, den sie als Rübenharza. bezeichnen. Aus dem Saturationsschlamm stellten Vff. den Körper in folgender Weise dar: Der Schlamm wurde mit verd. Salzs. (1 : 1) zers.; der unl. Anteil wurde durch ein Jutefilter filtriert, mit verd. Salzs. gekocht, nochmals filtriert, mit W. gewaschen u. nach Trocknung auf porösen Ziegeln mit sd. A. unter Zusatz von konz. Natronlauge u. etwas wasserfreier Soda extrahiert, so daß der Alkoholextrakt eine mäßig alkal. Rk. zeigte. Der Extrakt wurde nach dem Abdestillieren des größten Teiles A. in h. Zustande mit W. bis zum Eintritt einer Trübung verd. u. auf dem Wasserbade konz. Die sich bald bildenden nadelförmigen Krystalle wurden abgesaugt, aus sd. A. unter Zusatz von etwas Essigs., danach aus reinem sd. A. mehrfach umkrystallisiert. — In entsprechender Weise wurde die Rübenharzsäure aus dem auf dem Zuckerfabrikabfallwasser gebildeten Schaume, aus den in Diffusionsaust.-Anwärmern gebildeten Ablagerungen u. dem Diffusionsaust. dargestellt. — Die dünnen farblosen, seidenglänzenden, nadelförmigen Krystalle sind unl. in W., l. in A. (1 Tl. erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 180 Tle. 96%igen A.) ll. in sd. A. u. Amyl- u. Isobutylalkohol; ll. in Eg., doch krystallisiert aus dieser Lsg. nicht mehr die ursprüngliche Substanz; im Methylalkohol weniger l. als im Äthylalkohol. F. 299

bis 300°. Beim Erhitzen über den F. sublimiert der Körper und liefert ein teils flüssiges, teils krystallinisches Sublimat unter teilweiser Zers. — F. der sublimierten Krystalle 241° unter Schwärzung. — Die Rübenharzs. ist optisch rechtsdrehend, $[\alpha_D]^{20} = +74,4^\circ$. Für die wasserfreie Substanz fanden Vf. die Formel $C_{27}H_{44}O_2$, u. für die krystallisierte Rübenharzs. $C_{27}H_{44}O_2 \cdot H_2O$. Die Rübenharzs. giebt hübsche Farbenrk. mit Schwefels. und Essigsäureanhydrid. Dieselben stimmen überein mit jenen, welche die Abietins., Vitin, Urson, Gentiol, viele Harzs. und endlich auch das Cholesterin liefern. Es wurden das Natrium- und das Kaliumsalz der Rübenharzs. dargestellt. (Schluß folgt.) (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 40. 39—44. 26/1.) HAEFCKE.

Physiologische Chemie.

A. Guillemare, Die Phyllocyansäure und die Phyllocyanate. Das Chlorophyll der Pflanzen kann direkt in reine Phyllocyans. übergeführt werden: 25 kg Spinat oder Nesselw. werden bei 90° mit 6 l Natronlauge von 8° B_é. (D. 1,056) behandelt, die dann entstehende Leg. ist nicht eine einfache Auflösung des Chlorophylls in der NaOH, sondern die sehr schön grüne Farbe der Leg. rührt von der Gegenwart des Natriumphyllocyanats her, aus welchem die unreine S. mittels HCl in Kohlensäureatmosphäre gewonnen wird. Zur Reinigung wird dieselbe in verd. kohlensauren Alkalien in solchen Mengen, daß sie zur vollständigen Leg. nicht hinreichen, mehrmals gel. und mittels eines CO_2 -Stromes, welcher HCl enthält, wieder ausgefällt. Von Salzen der Phyllocyans. wurden gewonnen die ll. K-, Na-, NH_4 -Salze und die unl. oder wl. Ca-, Mg-, Ba-, Fe-, Al-, Zn-, Cd-, Cu-, Sr-, Pb-, Hg-, Ag-, Chinin- u. Cinchoninsalze. Die Bestimmung der Formel der S. ist noch nicht gelungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 426—28. [31/1.*]) HESSE.

J. Zawodny, Über den Gehalt an verschiedenen Mineralsubstanzen in normal entwickelten und verkümmerten Glaskohlrabipflanzen. In den Blättern der kümmernden Pflanzen wurde mehr Eisen gefunden als in denen der großen Pflanzen; außerdem war die Gesamtmenge der Basen in den Aschen der Blätter von kleinen Pflanzen größer als in den Blättern der kräftig entwickelten. Auch in den Wurzeln und Knollen waren die kleinen Pflanzen reicher an Eisen; dagegen waren die Wurzelaschen der kleinen Pflanzen beträchtlich ärmer an Kali, als die der kräftig entwickelten. Die Gesamtmenge der Basen war in den Wurzelaschen der verkümmerten Pflanzen beträchtlich geringer als in denen der kräftig vegetierenden. (Z. Naturw. 70. 184—88.) HAEFCKE.

Paul Holdeneis, Über den Gehalt der reifen Stroh- und Spreuarten an nicht eiweißartigen stickstoffhaltigen Stoffen. Vf. giebt zunächst eine Übersicht der einschlägigen Litteratur und der Analysen, die über den Gehalt der Stroh- und Spreuarten an Eiweiß, resp. an „Nichteiweiß“ in der bisherigen Litteratur vorliegen. Die von ihm selbst an 47 verschiedenen Proben von Stroh u. Spreu, resp. Schalen vorgenommenen Unters. werden mitgeteilt u. besprochen. Fasst man die gefundenen Zahlen in Gruppen zusammen, so ergibt sich für das Stroh der Halmgetreidearten ein Gehalt an Nichteiweiß von 0—0,102%, im Mittel 0,049% in der Substanz, und 0—15,74%, im Mittel 7,22% im Gesamtprotein; entsprechend für die zugehörige Spreu, 0,049—0,117%, im Mittel 0,085% in der Substanz, und 3,49—13,23%, im Mittel 8,19% im Gesamtprotein. Bei den Leguminosen sind die Schwankungen auch innerhalb derselben Art größer; sie betragen beim Stroh im Gehalt an Nichteiweiß: 0,058—0,203%, im Mittel 0,123% in der Substanz, und 5,39—19,37%, im Mittel 11,74% im Gesamtprotein, u. bei der zugehörigen Spreu: 0,078—0,465%, im Mittel 0,244% in der Substanz, und 6,05—24,49%, im Mittel 12,25% im Gesamtprotein. (Z. Naturw. 70. 189—222. 21/1. Halle a/S.) HAEFCKE.

W. Zaleski, Zur Kenntnis der Eiweißbildung in den Pflanzen. Vorläufige Mitteilung. Nach der Theorie PFEFFER's kann die B. von Eiweiß aus Amidn und Kohlehydraten im Dunkeln erfolgen. Der Grund, weshalb die Ergebnisse einer Reihe von Unters. gegen diese Ansicht sprechen, liegt in der falschen Methode, indem der Eiweißgehalt aus der Trockensubstanz berechnet wird, während die Gewichtsveränderung der Trockensubstanz nicht mit der Eiweißgehaltsveränderung parallel geht. Vf. experimentierte mit Blättern und berechnete den Eiweiß- u. Stickstoffgehalt auf die Grundeinheit der Blattfläche pro 1 qm. Die Vers., zu welchen Blätter von *Helianthus annuus* verwendet wurden, zeigen, daß Blätter im Dunkeln Eiweißstoffe bilden können u. zu dieser B. eine erhebliche Menge löslicher Kohlehydraten erfordern. Aus diesen Kohlehydraten und den Nitraten entstehen zunächst andere, wahrscheinlich amidartige Verb. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 15. 536—42. 20/12. 1897. Charkow. Botan. Institut.) SIEGFRIED.

Th. Bokorny, Notiz über Atmung und Assimilation. Vf. wiederholt die schon früher mitgeteilten Vers. (Chem.-Ztg. 20. 1005; C. 97. I. 177) über Stärkebildung mit dem gleichen Resultat, daß Spirogyren bei Sauerstoffabschluß keine Stärke zu bilden vermögen. Eine Kohlensäureassimilation ohne Sauerstoffatmung scheint demnach nicht möglich zu sein. Schließlich erwähnt Vf. noch, daß er die damaligen Vers. gemeinsam mit Herrn CREMER ausgeführt habe. (Chem.-Ztg. 22. 99. 9/2.) POSNER.

Jaroslav Hladik, Untersuchungen über den Eisengehalt des Blutes gesunder Menschen. Vf. hat nach dem Verf. u. mit dem Ferrometer von A. JOLLES (Monatshefte für Chemie 17. 677; C. 97. I. 128; PFLÜGER's Arch. 65. 579; C. 97. I. 335; Dtsch. med. Wchschr. 23. 148; C. 97. I. 719) den Eisengehalt im Blute gesunder Menschen bestimmt. Kontrollbestimmungen mit Eisenlsgg. behufs Feststellung der Genauigkeit der Methode zeigten, daß man mit dem App. bei solchen Lsgg., deren Eisengehalt ungefähr dem des Blutes entspricht, öfters bis zu 15% zu viel oder zu wenig des wirklichen Gehaltes findet, daß aber der Fehler meist weniger als 10% beträgt. Geringer wird der Fehler, wenn man stets zwei Bestimmungen ausführt u. das Mittel davon zieht. Den anderen Verf. zur Bestimmung des Bluteisens steht das Verf. von JOLLES meist nicht an Genauigkeit nach. Für praktische klinische Zwecke empfiehlt es sich, an mehreren aufeinander folgenden Tagen je zwei Proben und bei voraussichtlich geringem Eisengehalte stets die doppelte Menge Blut zur Bestimmung zu nehmen.

Die Bestimmungen mit dem Ferrometer, welche mit dem Blute von kräftigen Männern im Alter von 20—30 Jahren ausgeführt wurden, ergaben Schwankungen in der Ablesung am App. zwischen 5,5—8,0, im Mittel 6,7, welches 0,0425 Gew.-% Fe im Blute entspricht. Nimmt man den Fe-Gehalt des Hämoglobins im Mittel zu 0,32%, an, so giebt die Formel $\frac{100\ m}{0.32}$, in der *m* das gefundene Gewichtsprozent des

Bluteisens bedeutet, ungefähr die mittlere Menge des Hämoglobins im Blute (13,3%) an. Vf. schlägt vor, die von ihm gefundene Ferrometerzahl 6,7 gleich 100 zu setzen und jeden an diesem App. abgelesenen Wert in Prozenten dieser Zahl auszudrücken.

Da die dem normalen Werte entsprechende Zahl 6,7 ungefähr in der Mitte des Vergleichs cylinders liegt, hält es Vf. für vorteilhaft, die Vergleichsfl. etwas zu verdünnen, u. zwar zwei Teile derselben mit einem Teil dest. W. Dadurch wird jeder Wert $\frac{1}{2}$ -mal so groß als früher, die normale also 6,7· $\frac{2}{1}$ = 10,05 (rund 10), wodurch jeder Wert, mit 10 multipliziert, sofort die Anzahl der Prozente des normalen Wertes ergibt. (Wien. klin. Wchschr. 11. 74—77. Wien.) PROSKAUER.

Olof Hammarsten, Über eine neue Gruppe gepaarter Gallensäuren. Die Unters. von Gallen des großen Heifisches *Scymnus borealis*, SCORESBY (*Somniosus micro-*

cephalus, SCHNEIDER), welche direkt nach dem Töten der Tiere in A. aufgefangen wurde, ergab reichliches Vorkommen von Harnstoff und gänzlich Fehlen von Cholesterin. Die von anorganischen Salzen mit A. gereinigte und eingetrocknete Galle wurde in wss. *Lsg.* weder durch organische, noch anorganische verd. *SS.* gefällt, ebensowenig von den Salzen der alkal. Erden u. der gewöhnlichen Schwefelmetalle. Nur Eisenchlorid und basisches Bleiacetat erzeugten Ndd. Zur Isolierung der Cholate wurde die Galle mit basischem Bleiacetat ausgefällt und die erhaltenen Ndd. mit Natriumcarbonat zersetzt. Die so gewonnenen Natriumsalze der Gallens. sind ein Gemenge von wenigstens drei verschiedenen Salzen, die die PETTENKOFER'sche Probe sehr deutlich geben. Die Cholate enthielten im Mittel 5,28% Schwefel u. nur 0,57% Stickstoff, das Verhältnis S:N war also = 100:10,8, während Natriumtaurocholat 100:43,6 verlangt.

Der Schwefel ist zum großen Teile durch Kochen mit Salzs. als Schwefels. abspaltbar. Es liegen hier also Ätherschwefels. vor. Taurin ließ sich nicht durch Zers. der Cholate gewinnen. Da hier also schwefelreiche Gallens., die von der Taurochols. vollständig verschieden sind, aufgefunden worden sind, sind die Angaben über den Gehalt der Tiergallen an Taurochols., der nach dem Schwefelgehalt bestimmt wird, zu revidieren. — Außer einer in geringen Mengen vorkommenden S., die nicht identisch mit der Glykochols. ist, werden zwei *SS.* getrennt, die α -Scymnolschwefels. und die β -Scymnolschwefels. Das Natriumsalz der α -S. wird von 20%iger Kalilauge gefällt, das Salz der β -S. nicht. Das α -Salz löst sich in 25%iger Salzs. mit prachtvoll blauer, das β -Salz mit grünlich oder grünlichbrauner Farbe. Aus der 20%igen Kalilauge fällt das Natrium- und nicht das Kaliumsalz der α -Scymnolschwefels. aus. Es ist l. in A., Methylalkohol, h. Amylalkohol, aus dem es sich beim Erkalten als gallertartige M. ausscheidet, swl. in Aceton, unl. in Bzl.

Beim Kochen mit Barythydrat oder Alkali wird neben Schwefels. aus der α -S. eine krystallisierende Substanz, das α -Scymnol, aus der β -S. eine amorphe, das β -Scymnol abgespliten. Die Scymnole geben die Farbenrk., der Scymnolschwefels. mit Salzs. Das α -Scymnol ist schneeweiß, schmilzt bei 100–101° ohne Gewichtsverlust und Zers. zu einer glasigen, durchsichtigen M. Es verträgt ein Erhitzen auf 130° ohne Zers., welche erst bei 135° eintritt. Es ist swl. in k. W., etwas leichter l. in h., ll. in A., Ä., Aceton, h. Chlf., Eg. Aus der eisessigsäuren *Lsg.* scheidet es sich durch Zusatz von W. ab. Es giebt die Fluoreszenzprobe mit konz. Schwefels. wie Chols. und die PETTENKOFER'sche Rk. Es ist frei von Stickstoff und Schwefel. Nach den Analysen kommt dem α -Scymnol entweder die Formel: $C_{27}H_{46}O_8$ oder $C_{27}H_{44}O_8$, und dem α -scymnolschwefelsauren Natriumsalze die Formel: $C_{27}H_{46}O_8SO_4Na$ oder $C_{27}H_{44}O_8SO_4Na$ zu.

Das β -Scymnol besitzt die Formel: $C_{29}H_{50}O_8$. Vf. konnte in der Galle der Makrele keine Spur Ätherschwefels. nachweisen, wohl aber wiederholt in der Menschen-galle (Nova Acta Rg. Soc. Scient. Upsal. 16), wenn auch dort das Vorkommen von gepaarten Gallens. nicht bewiesen ist. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 322–50. 3/2. [15/11. 1897.])

SIEGFRIED.

John G. Spencer, Über die Darstellung eines Kohlehydrates aus Eialbumin. Vf. hat die Angaben SCHÜTZENBERGER's und namentlich PAVY's (Die Physiologie der Kohlehydrate 1895; C. 95. II. 685), das Eialbumin nach Kochen mit Kalihydrat und nachher Schwefels. ein dem tierischen Gummi LANDWEHR's ähnliches Kohlehydrat liefere, unter Verwendung sorgfältigst gereinigten Eialbumins nachgeprüft, aber nicht bestätigt gefunden. Aus nicht gereinigtem Eialbumin hingegen erhielt er zuckerartige Substanzen. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 354–57. 3/2. [18/11. 1897.] Bern. Lab. v. DRECHSEL.)

SIEGFRIED.

Carlo Umberto Zanetti, Über das Ovimmucoid und über ein neues Glykoproteid

aus dem Blutserum. Die vorliegende Arbeit wird in Rücksicht auf die jüngst erschienene Mitteilung von V. HENRIQUEZ (Ztschr. physiol. Ch. 23. 244; C. 97. II. 365) veröffentlicht. Das Eiereiweiß enthält außer dem Ovalbumin und Oviglobulin noch ein drittes Proteid, welches von HOFFMEISTER entdeckt, von NEUMEISTER als Pseudopepton angesprochen, aber von MÖRNEZ als Mucinoidsubstanz erkannt wurde. Vf. vermutet, daß die reduzierenden Substanzen des Blutes dieser Substanz aus Eiereiweiß dem *Ovimucoid* nahestehen oder gar mit ihr identisch sein könnten, und kann seine Vermutung durch den Vers. bestätigen. Wird Eiereiweiß in dem Zehnfachen seines Volums einer 1,5%igen Kochsalzlag. gelöst, nach Zusatz von wenig Essigs. von Albumin und Globulin durch Koagulation befreit, das Filtrat eingengt und mit A. versetzt, so fällt das Ovimucoid aus. Zur Reinigung wird das Prod. mehrmals in W. gel. und mit A. gefällt und zuletzt durch Dialyse vom Kochsalz befreit. So erhält man das Ovimucoid als weiße zerreibliche M., welche 48,75 bis 48,94% Kohlenstoff, 6,9–6,94% Wasserstoff, 12,46% Stickstoff und 2,22% Schwefel enthält. Bei der Spaltung des Ovimucoids mit konz. HCl erhält Vf. *Glucosamin*, welches er in Form seines Benzoates identifiziert und ein Drittel alles Schwefels in Form von H_2SO_4 . Wird das Serum von Rinderblut ebenso wie die Lag. von Eiereiweiß behandelt, so entsteht eine reduzierende Substanz, welche dem Ovimucoid sehr ähnlich, vielleicht auch mit demselben identisch ist. (Annali Chim. Farm. 26. 529–34. [2/8. 1897] Bologna. Univ.-Insitut f. allgem. Chem.) FROMM.

F. Kutscher, *Beitrag zur Kenntnis der Euglena sanguinea*. Die Unters. einer Flagellatekultur, die hauptsächlich aus tiefrotbraun gefärbten Flagellaten bestand, ergab das Vorhandensein eines in A. l., in kleinen, granatroten Krystallen, F. 105°, krystallisierenden Farbstoffes. Derselbe wurde durch 50% Schwefels. blau, durch 50% Salpeters. grün gefärbt. Alkalien veränderten die Farbe des Farbstoffes nicht. Der Farbstoff ist identisch mit dem von WITTICH (VIRCHOW's Arch. 27. 573) und BUTSCHLI (BRONN's Klassen und Ordnungen des Tierreiches, Abt. 2. 733 und Über den Bau der Bakterien und verwandter Organismen 9 und 10) aus der *Euglena sanguinea* isolierten. Derselbe ist jedoch verschieden von dem Bacteropurin, da die Spektren differieren. — Die mit A. ausgezogenen Euglenen sind farblos und voll von runden, farblosen Körnern, die nach ihrem Verhalten gegen Jod, Farbstoffe, SS., Fermente und Kalilauge als Paramylumkörner anzusehen sind. Sie lösten sich in Formalin. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 360–64. 3/2. [2/12. 1897.] Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

M. Krüger und G. Salomon, *Die Alloxurbasen des Harnes. I. Mitteilung*. Bisher sind aus menschlichem Harn isoliert und sicher nachgewiesen die Alloxurkörper Paraxanthin, Heteroxanthin, Hypoxanthin; durch Rkk. nachgewiesen Xanthin, Adenin. Vf. haben früher (Ztschr. physiol. Ch. 21. 169; C. 96. I. 120) über die Verarbeitung von 10 000 Litern menschlichen Harnes auf Xanthinkörper berichtet. Vorstehende Unters. erstreckt sich auf die als „Xanthin“ bezeichnete Fraktion, deren Menge nicht, wie früher angegeben, 13 g, sondern 22,2 g betrug, und der Hypoxanthinfraktion.

A. Untersuchung des Xanthins. Diese Fraktion enthielt noch Heteroxanthin, welches als Heteroxanthinnatrium aus der Lag. in Natronlauge sich ausscheidet. Diese Verb. wurde mit 5 Mol. Krystallwasser erhalten, während BONDZYNSKI und GOTTLIEB für sie nur 4 Mol. angeben. Für das Heteroxanthin ist außer dieser Natriumverb. die aus Salpeters., D. 1,1, krystallisierende $AgNO_3$ -Verb. charakteristisch. Die Trennung des Xanthins vom Heteroxanthin gelang durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer Lag. Das Xanthinsilbernitrat ist in Salpeters., D. 1,1, schwerer l., als die entsprechende Verb. des Heteroxanthins. Erstere Verb. krystallisiert in stark lichtbrechenden, kugligen Aggregaten kleiner Nadeln, letztere

scheidet sich als schweres, sich leicht zu Boden setzendes Krystallpulver, das aus kleinen, rhombischen Blättchen und Prismen besteht, aus. Das aus der Silberverb. dargestellte Xanthin war noch mit einem neuen, aus der Hypoxanthinfraction isolierten Methylxanthin verunreinigt. Es berechnet sich, daß in der aus 10 000 Litern Harn erhaltenen Xanthinfraction enthalten waren: 18,86 g Heteroxanthin, 13,8 g Paraxanthin, 5,14 g Methylxanthin, 3,88 g Xanthin. — Das *Chloroplatinat des Paraxanthins* krystallisiert in orangefarbigen Krystallen, die nach der Unters. von ARZUNI dem asymmetrischen System angehören.

B. Untersuchung der Hypoxanthinfraction. Das neue Methylxanthin liefs sich durch Bleiacetat und Ammoniak fällen. Es krystallisiert aus W. als farbloses, nicht glänzendes Krystallpulver, welches mkr. gleichförmige Rosetten bildet. Es ist ll. in 15% Natronlauge, aus dieser Lsg. krystallisiert beim Eindampfen die Natriumverb. in glasglänzenden Prismen aus. Das Methylxanthin ist swl. in W., jedoch leichter, als das Xanthin, ll. in Ammoniak, Natronlauge, verd. Salzs., Salpeters., Schwefels. Das Goldsalz krystallisiert aus konz. Lsg. in glänzenden, rhombischen Säulen, das Chloroplatinat in sternförmig gruppierten Nadeln oder in Prismen. Seine Lsg. wird durch Ammoniak und Silbernitrat gelatinös, durch Kupfersulfat u. Natriumdisulfid als weißer, flockiger Nd. gefällt. Mit Salpeters. (D. 1,4) zur Trockne eingedampft, giebt Methylxanthin einen gelben Rückstand, der durch Natronlauge orange wird. Mit konz. Salpeters. und Kaliumchlorat eingedampft, liefert es bei Ggw. von Ammoniakdämpfen oder Natronlauge eine purpurrote Färbung, die auf Zusatz von W. prachtvoll blauviolett wird, welche Färbung beim Erwärmen verschwindet. Die aus Salpeters. krystallisierende Silbernitratverb. des Methylxanthins ist der der entsprechenden des Xanthins durchaus ähnlich. Da dieses Methylxanthin von dem Heteroxanthin (7-Methylxanthin) und dem aus der 3-Methylharns. darstellbaren 3-Methylxanthin (F. FISCHER, Privatmitteilung) verschieden ist, so kommt dem neuen Methylxanthin die Konstitution eines 1-Methylxanthins zu.

Außer dem Methylxanthin und Xanthin wurden aus der Hypoxanthinfraction erhalten: Adenin, Hypoxanthin und Epiguanin. Von diesen wurden gefällt 1. durch basisches Bleiacetat: Xanthin und 1-Methylxanthin, welche an und für sich nicht durch basisches Bleiacetat fällbar sind, aber durch die Bleiverbb. der Farbstoffe mitgerissen werden; 2. durch Bleiacetat und Ammoniak: 1-Methylxanthin, Hypoxanthin und geringe Mengen von Adenin; 3. im Filtrate der Bleindd. fanden sich Epiguanin und Adenin. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 364—94. 3/2. [27/12. 1897.] Berlin. Chem. Abtlg. des physiol. Inst.)

SIEGFRIED.

Johannes Müller, *Über die Ausscheidungsstätten des Acetons und die Bestimmung desselben in der Atemluft und den Hautausdünstungen des Menschen. Zum Teil nach gemeinschaftlich mit Stammeler unternommenen Versuchen.* Vf. fanden bei allen darauf untersuchten gesunden Menschen geringe Mengen Aceton in der Expirationsluft (1,3—3,3 mg Aceton pro Stunde). Bei Diabetikern, denen die Nahrungskohlehydrate entzogen waren, wurden bis 20 mg Aceton in der Expirationsluft beobachtet. Auch durch die Haut findet eine, allerdings sehr geringe, Acetonausscheidung statt. (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. 40. 351—62. 8/2. Würzburg. Med. Klinik.)

SIEGFRIED.

Hugo Wiener, *Über das Glykokoll als intermediäres Stoffwechselprodukt.* Es sollte versucht werden, ob durch quantitative Hippursäurebestimmungen im Harn nach Darreichung von Benzoë. ermittelt werden könne, ob beim Abbau des Eiweißes im tierischen Körper Glykokoll oder ein ähnlicher Körper entsteht. Wurde Kaninchen Benzoë. gefüttert, so wurde schon bei 1 g Benzoë. pro Kilogramm Tier, als Natronsalz mit der Schlundsonde eingeführt, das Maximum gebundener Benzoë. erreicht, welches durch Steigerung der Dosis nicht erhöht wurde, während dann nur die freie

Benzoës. im Harn vermehrt war. Die als Maximum aufgefunden gebundene Benzoës. schwankt zwischen 0,7821 und 0,8356 g pro Kilogramm Tier. Es ergibt sich hieraus, daß der Glykokollvorrat beim Kaninchen 0,3276—0,3496 g pro Kilogramm Tier beträgt, also ein sehr konstanter, aber sehr geringer ist.

Während 1,7 g Benzoës. pro Kilogramm Kaninchen letale Dosis ist, wurden bei gleichzeitiger Injektion von Glykokoll selbst 2,4 g Benzoës. entgiftet. Die gleiche Wirkung wurde durch Alanin oder Asparagins. nicht erzielt; diese Amidoss. liefern im Organismus also nicht Glykokoll als Zwischenprod. Hingegen konnte Glykokoll durch Leucin vertreten werden; nach Injektion dieser Amidoss. wurden bei gleichzeitiger Verfütterung von Benzoës. größere Mengen derselben als normal vertragen u. die Hippursäureausscheidung vermehrt. Es ist daher anzunehmen, daß normalerweise nicht bedeutende Mengen Leucin dem tierischen Körper zur Verfügung stehen, so daß also im tierischen Organismus bei weitem nicht so bedeutende Leucinmengen beim Abbau des Eiweißes entstehen, wie im Laboratorium durch Salzs.

Verfütterung von Harns. vermehrt bekanntlich die Harnstoffausscheidung, es wird also Harns. im Tierkörper zers. Bei dieser Zers. entsteht ebenso wie bei der Spaltung der Harns. durch starke SS. Glykokoll, da bei subkutaner Injektion von neutralem harnsauren Natron die toxische Dosis der Benzoës. entgiftet und die gebundene Benzoës. des Harnes vermehrt wurde. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 313—25. 8/2. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.) SIEGFRIED.

Rudolf Neumann, *Stoffwechselversuche mit Somatose und Nutrose*. Die vom Vf. benutzten Somatosen hatten nach eigenen Analysen folgende Zus.:

	Eiweiß	W.	Glührückstand
Fleischsomatose . . .	80,42%	5,23%	5,43%
Milchsomatose . . .	68,07 „	10,20 „	9,66 „

Die sehr eingehend an sich selbst ausgeführten Stoffwechselunterss. bei Ernährung mit diesen Somatosen führten zu dem Ergebnisse, daß die während dieser Periode durch den Kot ausgeschiedene N-Menge 3,99 g betrug, während letztere in der Vorperiode 1,64 g, in der Nachperiode 1,79 g ausmachte. Es wurden also 40—50% der Somatose mit dem Kot unresorbiert wieder abgegeben. Merkwürdig war die geringe N-Ausscheidung im Harn während der Somatoseperiode, 8,63 gegenüber 11,02 und 10,12 in der Vor- u. Nachperiode. Vf. rechnet diese Tatsache nicht der Somatose zu gute, sondern dem Umstande, daß durch die Einfuhr einer geringen Menge resorbierbaren Eiweißes der Organismus auch weniger umsetzt, und deshalb im Harn nur 8,63 statt 10,6 erscheint. Zieht man den hohen Preis der Somatose noch in Betracht (1 kg 48 Mark, resp. 100 g 5 Mark), so kann man nach Vf. ein solches Präparat für die Krankenpraxis als Eiweißnahrungsmittel kaum empfehlen.

Nach Vf.'s Analyse enthielt die von ihm benutzte Nutrose 73,68% Eiweiß u. 11,67% W. Die Nutrose wurde sehr gut resorbiert; ihre Ausnutzung ist eine dem Fleische gleiche. In neun Tagen wurden 315 g Nutrose ohne Widerwillen zu erzeugen u. ohne jede Störung im Verdauungstraktus genommen, was für die Somatose nicht gesagt werden kann. Zieht man den billigeren Preis jener (100 g — 2 Mark) noch in Betracht, so kann man das Präparat als gutes Ersatzmittel für eiweißhaltige Nahrung empfehlen. (Münch. mediz. Wchschr. 45. 72—76. 116—19. Hygienisches Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Viola, *Über Homogenität*. Vf. weist auf den Zusammenhang hin, der zwischen der Homogenität u. den Fragen nach B., Auflösung, sowie Gleichgewicht eines Kry-

stalles besteht. Während ein strukturloser homogener Körper von allen Seiten gleich intensiv angegriffen wird, sich also gleichmäßig löst, beweisen die Ätzzfiguren der Krystalle, daß sich die Flächen der letzteren äußerst verschieden verhalten, ja eine Krystallfläche kann ruhig lange Zeit der Einw. eines Lösungsmittels ausgesetzt werden, ohne daß es für das Gleichgewicht zwischen Fl. und Krystall notwendig wäre, daß die Lag. sich sättige. Es ist hiernach bei Krystallen zwischen einer inneren u. einer Oberflächenhomogenität zu unterscheiden, u. es ergibt sich weiter, daß Homogenität und Erzeugungsl., worin ein im Wachsen begriffener Krystall sein Gleichgewicht erreicht, zusammen das Charakteristische einer Krystallform bilden. Durch mathematische Deduktion, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, gelangt Vf. schließlic zu folgenden Sätzen: Alle Gesetze der Krystalle, mögen sie das Wachstum oder die äußere Form derselben beherrschen, sind schon im Prinzip der Homogenität enthalten. Wenn eine Krystallfläche unl. ist, kann der Krystall selbst doch lösbar sein. Die Auflösbarkeit einer Fläche ist nicht die des Krystalles, letztere ist vielmehr das Mittel der Löslichkeiten aller möglichen Krystallflächen, die aus der Löslichkeit von vier beliebig gegebenen Krystallflächen bestimmt werden können. (Z. Krystall. 29. 234—54. 25/1. Rom.) HAZARD.

O. Luedcke, *Über Langbeinit*. (Chem.-Ztg. 21. 264. 7/4. 1897. Halle. Mineral. Inst.; Z. Krystall. 29. 255—61. — C. 97. I. 1067.) HAZARD.

K. Martin, *Ein tetraedrisch ausgebildeter Goldkrystall*. Der Krystall soll aus Brasilien stammen, seine Ecken sind zwar abgerundet, die Ausbildung der Flächen aber gestattete Winkelmessungen, welche fast sämtlich genau 60° ergaben. Obwohl hiernach an der tetraedrischen Natur des Krystalles nicht gezweifelt werden kann, darf nach Vf. die Hemiëdrie des Minerals noch nicht als erwiesen betrachtet werden. (Z. Krystall. 29. 278. 25/1. Leiden.) HAZARD.

A. Lacroix, *Über das wasserfreie Calciumsulfat, welches durch vollständige Entwässerung des Gipses entsteht*. Große Gipskrystalle werden im Ölbad sehr langsam von 125° auf 145° erhitzt. Die Entwässerung ist dann vollständig. Die so behandelten Krystalle können ebenso leicht zerschnitten werden, als wenn sie intakt sind. Die kristallographische Unters., über welche Vf. eingehend berichtet, zeigt, daß ein neues, mit dem Anhydrid dimorphes, wahrscheinlich triklines Calciumsulfat durch die Entwässerung von Gips entsteht. — Bei einigen Verss., welche bei 125° ausgeführt und vor der vollständigen Entwässerung abgebrochen wurden, entstanden lange Nadeln. Ob diese Nadeln wasserfrei sind, und eine dritte Form des Calciumsulfats vorstellen, oder ob sie mit dem von LE CHATELIER auf nassem Wege erhaltenen Hydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, identisch sind, konnte noch nicht entschieden werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 360—62. [24/1.*].) HESSE.

J. H. Pratt, *Über Cyanit, Zirkon und Anorthit aus Nordkarolina*. 1. Cyanit findet sich in großen, grasgrünen Krystallen in zersetztem Glimmerschiefer. Manche derselben sind auch vollkommen durchsichtig, andere sind in der Mitte tiefblau und besitzen grasgrüne Ränder. Als neue Fläche für das Mineral wurde (520) konstatiert. Bei D. 3,84 wurde bestimmt: $0,899\ 38 : 1 : 0,708\ 96$, $bc = 90^\circ 5\frac{1}{2}'$, $ac = 101^\circ 2\frac{1}{4}'$, $ab = 105^\circ 44\frac{1}{2}'$. — 2. Zirkon kam in schönen Krystallen von ausgesprochen pyramidalem Habitus zur Unters. und wies $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{221\}$, $\{311\}$ auf. — 3. Anorthit bildet mit Olivin am Buck-Creek einen Forellenstein. Unzersetztes Material hatte bei D. 2,6995—2,7440 die unten angegebene Zus. (BASKERVILLE Analytiker). Das Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ ist nahezu gleich $2 : 1 : 1$, so daß sicher ein Anorthit vorliegt.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Glühverl.	Summe
44,05	30,87	0,84	17,30	0,36	3,65	0,83	0,35	1,60	99,85.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 5. 126—28.) HAZARD.

B. Renault, *Über die Konstitution der Cannelkohlen*. Vf. unterscheidet drei Typen dieser Kohlen: 1. Die Kohlen des ersten Typus enthalten zahlreiche, meist organisierte Körper, unter denen nicht die Algen, sondern Mikrosporen und Makrosporen vorherrschen. Algen werden in denselben nur in geringer Menge angetroffen. Beispiele: Englische Cannelkohle von Leamahagow, Bryant und Burghlé, die Kohlen von Cannelton (Neuvirginien), Ceberga (Spanien), die Splinkkohle von Rive-de-Gier etc. 2. Die Kohlen der zweiten Klasse enthalten organische Körper, meistens Pollenkörner, einige Sporen und Makrosporen, vermischt mit verschiedenen Pflanzenresten. Beispiel: Cannelkohle von Commentry. 3. Die Kohlen der dritten Klasse enthalten vollkommen zersetzte, nicht erkennbare organische Elemente. Beispiele: Cannelkohle von Buena-Vista und Kentucky. Vf. beschreibt die mikroskopische Unters. der Cannelkohle von Bryant (erste Klasse) eingehender. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 491—93. [7/2.*]) HESSE.

A. F. Stahl, *Die Naphtaquellen von Temir-Chan-Schura*. Vf. bespricht die geologischen Verhältnisse des Kreises Temir-Chan-Schura im nordöstlichen Dagestan, dessen Naphtaquellen in neuerer Zeit näher untersucht worden sind. (Schluß folgt.) (Chem.-Ztg. 22. 79. 2/2.) POSNER.

A. F. Stahl, *Die Naphtaquellen von Temir-Chan-Schura*. (Schluß vom vorstehenden Referat.) Auch diese Abhandlung beschäftigt sich fast ausschließlich mit der geologischen Schilderung folgender Naphtafundorte: Atly-Bujun. Hier treten mehrere kalte, salz- und schwefelwasserstoffhaltige Quellen und etwas höher Naphta mit Salz- zu Tage. Das Öl ist stark oxydiert und hat ein D. von 0,960. In der Nähe findet sich Asphalt, was auf frühere Naphtaausflüsse deutet. Orta-Ui-Tasch. In einer Tiefe von 70 Faden fand sich Petroleum von 0,945 D. Starke Gasausströmungen zeigen die Nähe anderer naphtaführender Schichten an. Glik-Salgan. Eine Probebohrung stieß schon in 35 Faden Tiefe auf Naphta von 0,850 D. Tschir-Jurt. In der Nähe treten an vier verschiedenen Stellen Petroleumquellen mit kaltem Salz- zu Tage. Das Öl aus einer der Quellen, obwohl seit lange an der Erdoberfläche, hatte ein D. von 0,930. Die angeführten Naphtavorkommen scheinen sehr vielversprechend zu sein, wobei auch die Nähe einer Eisenbahnlinie zu berücksichtigen ist. (Chem.-Ztg. 22. 101—2. 9/2.) POSNER.

H. A. Ward, *Vier neue australische Meteoriten*. 1. Meteorit von Rocbourne, entdeckt 1894. Die WIDMANSTÄTTEN'schen Figuren sind zwar regelmässig, aber wegen der großen durch die ganze M. verstreuten Menge von (?) Schreibersitkörnchen wenig deutlich, Troilitkugeln fanden sich nur wenige auf der angeschliffenen Fläche und besaßen nur geringe Größe. Analyse 1. (MARINER und HOSKINS Analytiker). — 2. Meteorit von Ballinoo, gefunden 1893, besitzt eine nur schwache Oxydrinde, wenig deutliche WIDMANSTÄTTEN'sche Figuren, ist ein oktaedrisches Eisen, führt von Schreibersit umgebene Troilitkugeln u. (?) Graphit. Analyse 2. — 3. Meteorit von Mungindi, gefunden 1897, oktaedrisches Eisen, schöne deutliche WIDMANSTÄTTEN'sche Figuren, Troilit u. Schreibersit vorhanden. Analyse 3. — 4. Meteorit von Moora-noppin, oktaedrisches Eisen mit zahlreichen, durch ein schwarzes, graphitisches Mineral ausgefüllten Rissen. Wegen der Dicke der Kamazitblätter treten die WIDMANSTÄTTEN'schen Figuren nur undeutlich hervor.

	Fe	Ni	Co	P	S	Mn	Si	O	Cu	Summe	D.
1.	90,914	8,330	0,590	0,156	Sp.	Sp. (?)	0,010	Sp.	—	100,00	7,78
2.	89,909	8,850	0,740	0,501	Sp.	—	Sp. (?)	Sp.	Sp.	100,00	7,8
3.	90,307	8,230	1,360	0,093	Sp.	—	Sp. (?)	0,010	—	100,00	7,4.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 5. 135—40.)

HAZARD.

Analytische Chemie.

P. Dornig, *Anwendung des Acidimeters für die Erkennung zersetzter oder in Zersetzung begriffener Milch.* Jede Milch reagiert infolge ihres Gehaltes an mineralischen Salzen u. organischen SS. sauer, und zwar übersteigt die Menge der S. nicht 21°. Dieser „sauen“ Milch — Vf. bezeichnet sie als „natürliche, saure“ — steht eine „alkalische“ gegenüber, deren Säuremenge etwa 16° beträgt, u. zwischen diesen beiden Grenzen dürfte die „normale“ Milch liegen. Der Säuregehalt der „sauen“ Milch bleibt für ein und dasselbe Tier bei guter Gesundheit desselben und normaler Nahrung nahezu konstant, indem er im Laufe eines Tages um etwa 1°, eines Monats um etwa 1,5° und eines Jahres um etwa 2 bis 3° unter dem Einfluß der Laktation, der Jahreszeit u. s. w. schwankt. Bei Erschöpfung der Kuh sinkt die Säuremenge der Milch auf etwa 12°: es ist „alkalische“ Milch entstanden, welche recht reich an Fett sein kann, aber nicht mehr ein normales Koagulum zu bilden vermag und daher für die Käsebereitung an Wert verloren hat. Sie entsteht übrigens sehr häufig, z. B. bei Verdauungsstörungen der Kuh.

Im Gegensatz zu der „natürlichen“ S. in der Milch steht die „künstliche“, welche durch Umwandlung des Zuckers in Milchs. infolge der Thätigkeit von Fermenten entstanden ist. Der Wert dieser Milch, welche sich dadurch auszeichnet, daß sie beim Erhitzen bereits bei einem Säuregehalt von 8 bis 9° koaguliert, sinkt bedeutend, weil die freie Milchs. einen schädigenden Einfluß auf die Eigenschaften der Milch, welche die Käsebereitung erfordert, ausübt. Die „künstliche“ S. der Milch bleibt als Unterscheidung von der „natürlichen“ nicht konstant, da sich die Fermente u. Mikroben vermehren; während diese Vermehrung anfangs langsam vor sich geht, da jene sich erst dem Medium anpassen müssen, greift sie später sehr schnell um sich; die Milch wird also zunächst langsam, dann jedoch sich rascher zersetzen, zumal wenn unreinliche Behandlung und Temperatur diesen Prozeß noch begünstigen. Ein Vermischen guter Milch mit solcher, welche im Verderben begriffen ist, wird dieses nur beschleunigen, indem sich die Mikroben um so schneller vermehren. Um nun frische, unverdorbene Milch von verdorbener oder wenigstens in der Zers. befindlicher zu unterscheiden, hat man also nichts weiteres zu thun, als 30—50 ccm des Prüfungsobjektes in ein sauberes Gefäß zu bringen und in ihnen die Säuremenge sofort, nach 12 und nach 24 Stdn. zu bestimmen. Tritt keine oder nur eine sehr geringe Schwankung des Säuregrades ein, so ist die Milch nicht zu beanstanden, wohl aber, wenn dieser um etwa 3° vom erstgefundenen Resultat abweicht. (Zweiter intern. Congr. f. angew. Chemie; Z. angew. Ch. 1898. 166—65.) ARENDT.

Jos. Holárek, *Ein Beitrag zur Kontrolle der Rauchgasanalyse.* Vf. polemisiert gegen den Absatz in R. FRÜHLING's und J. SCHULZ' „Anleitung zur Untersuchung etc.“, in welchem die Unters. der Rauchgase behandelt wird. Es werden einzelne Sätze und Analysenresultate herausgegriffen und auf Grund eigener Unters. und Betrachtungen widerlegt. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 22. 281—85.) HAEFCKE.

Antonio Longi, *Über die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas.* Von den für diese Bestimmung vorhandenen Methoden hält Vf. die von DREHSCHMIDT für die brauchbarste. Da der zu dieser Bestimmung notwendige App. aber teuer ist, konstruiert Vf. einen eigenen billigen App. ganz aus Glas. Das zu prüfende Gas kommt aus einem Gasmesser in einen Verbrenner, welche wie eine Bunsenlampe konstruiert ist. Der Verbrenner besteht aus einem Glasrohr *a* vom inneren Durchmesser von 6—6,5 mm, welches 100—110 mm von seiner oberen Öffnung ein rundes Loch von 6—6,5 mm Durchmesser hat. Mittels eines Korkstopfens wird in dieses Rohr der Zubringer *b* des Gases eingesetzt, dessen ausgezogene Spitze 1—2 cm über der seitlichen Öffnung des Rohres *a* endigt. Mittels Korkstopfens wird das Rohr *a* (Ver-

brenner) in ein Rohr *c* (Durchmesser 18 mm) gesteckt, welches seitlich unten das 7 mm weite Rohr *d* angeschmolzen trägt. Durch *d* tritt die zur Verbrennung notwendige Luft ein. Diese einfache Lampe wird mittels paraffinierten Stopfens an ein Verbrennungsrohr *e* (25 mm weit, 200 mm hoch) gesteckt und das letztere oben auf 7—8 mm Weite ausgezogen und auf einen Winkel von 50° herabgebogen. Der ausgezogene Teil wird mittels Korkstopfens mit dem Absorptionsapp. verbunden. Der Absorptionsapp. besteht aus zwei 36 mm weiten u. 250 mm hohen Cylindern, welche mit Glasperlen und Bromlauge gefüllt werden, welche ferner untereinander und mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden sind. Man löst nun zunächst *c* von *e*, verbindet *d* mit einem Turm mit Bimsstein, welcher mit K_2CO_3 u. $KMnO_4$ getränkt ist, zündet die Lampe an, setzt den Aspirator in Bewegung und verbindet nun *c* mit *e*, indem man gleichzeitig die Zahl auf dem Gasmesser abliest. Die Flamme soll so reguliert werden, daß der Gasverbrauch 10—15 l für die Stunde beträgt, der Aspirator soll nicht zu rasch funktionieren. Nach Schluß der Verbrennung werden Absorptionsapparate und Rohr *e* ausgeleert und ausgewaschen und in der gewonnenen Fl. die Menge an H_2SO_4 bestimmt. Vf. verwendet seinen App. zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im römischen Leuchtgas und prüft seinen Wert an H_2S -haltigem Wasserstoff, welcher durch Überleiten von Wasserstoff über erhitztes Schwefelsilber oder Rhodansilber gewonnen wird. (Gaz. chim. ital. 28. I. 1—11. 16/2. [15/11. 1897.] Rom-Städt. chem. Lab.)

FROMM.

Marcel Nothomb, *Apparat zur Wertbestimmung des Braunsteins*. Der in Fig. 50 abgebildete App. ist klein, läßt sich leicht wägen und hat den Vorteil, daß man ihn nicht zu öffnen braucht, um den Braunstein oder die Oxals. hineinzubringen

Er besteht in einem Fläschchen, in dem die Rk. stattfindet. Der verschließende Glasstöpsel dient zugleich als Hahn. Über demselben befindet sich ein Behälter mit Schwefels. Den Stöpsel durchdringt ein Rohr *E*, das unten ein Glaskörbchen zur Aufnahme der Oxals. trägt. Man gießt verd. Schwefels. in den App., jedoch nur so viel, daß sie das Glaskörbchen nicht erreicht, dann fügt man ein abgewogenes Quantum Braunnstein hinzu, legt krystallisierte Oxals. in das Körbchen und schließt den App. so, daß das Rohr *R* nicht der Öffnung des Rohres *K* gegenübersteht, dann gießt man durch *O* konz. Schwefels. bis zur Höhe *AB* in den Behälter, verschließt mit dem Stopfen *P* u. wägt. Nun dreht man *R* gegenüber *K*, so daß ein Teil der Schwefels. in den unteren Behälter fließt und die Oxals. bedeckt. Die Rk. beginnt, und die entwickelte Kohlens. entweicht durch das Rohr *F*, durch die Schwefels. hindurch, wo sie ihre Feuchtigkeit abgibt. Schließlich wird durch das Rohr *E* trockene Luft durch den App. geblasen und dieser wiederum gewogen. Der App. kann auch zur Kohlensäurebestimmung in Carbonaten verwendet werden u. wird von SCHMIDT & VAN DER ELST in Schmiedefeld angefertigt. (Chem.-Ztg. 22. 80. 2/2.)

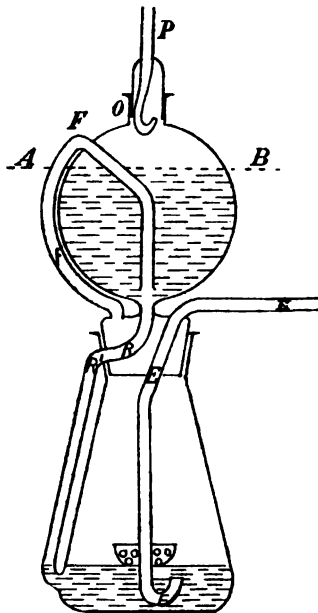


Fig. 50.

Der App. kann auch zur Kohlensäurebestimmung in Carbonaten verwendet werden u. wird von SCHMIDT & VAN DER ELST in Schmiedefeld angefertigt. (Chem.-Ztg. 22. 80. 2/2.)

POSNER.

R. Selekmann, Methode zur Bestimmung von Perchlorat im Salpeter. Die Bestimmung des Perchlorats im Salpeter aus der Differenz in der Cl-Bestimmung vor und nach dem Glühen der Substanz erfordert vor allem zu viel Zeit und gewährt nicht genügende Sicherheit. Weit bequemer läßt sich das Perchlorat bestimmen, indem man den Salpeter mit met. Pb zusammenschmilzt. Pb wird beim Erhitzen der M. wenig über den F. des Pb oxydiert, und man kann den Prozeß so leiten, daß aller O zur B. von PbO verwendet wird. Letzteres verhindert dann auch die partielle Verflüchtigung der aus dem Perchlorat entstandenen Chloride. Die Schmelzoperation dauert nur 15–20 Minuten. — Ausführung: 5 oder 10 g Chilesalpeter von ermitteltem Chloridgehalt werden in einem Porzellantiegel von 40–50 ccm Inhalt mit dem 3–4-fachen Gewicht von Pb-Spänen einer allmählich gesteigerten Hitze ausgesetzt. Zuerst schm. das Salz, gleich darauf Pb, u. dann beginnt die Einw. beider Körper. Man rührt mit einem Cu-Draht gut um u. hält die Gasentw. in mäßigen Grenzen. Nachdem die Schmelze teigig geworden ist (nach 10–15 Minuten), steigert man die Hitze bis zur dunklen Rotglut des Tiegelbodens noch 1–2 Minuten lang. Hierauf wird die erkaltete Schmelze mit h. W. aufgeweicht, in ein Becherglas gespült, zur Zers. des vorhandenen Bleichlorids mit 2–3 g NaHCO_3 oder 10 ccm 20%ig. NaOH-Lsg. versetzt und mäßig erwärmt. Die vom Nd. abfiltrierte Fl. wird mit AgNO_3 gefällt, darauf angeäuert und AgCl gewichtsanalytisch bestimmt, da die Titrierung nach VOLHARD bei Ggw. von HNO_3 keine genauen Resultate giebt. — Bei Analyse von Kalisalpeter ist sehr vorsichtig zu erhitzen, etwa $\frac{1}{2}$ Stde. lang, anderenfalls tritt plötzliches Erglühen und die B. schwer zers. Klumpen ein. (Z. angew. Ch. 1898. 101–2. 1/2. [Jan.] Pommerensendorf.)

HEFELMANN.

Julius Zellner, Über die Gehaltsbestimmung der Fluorwasserstoffsäure. Flußs. kann mit KOH und Phenolphthaleïn titriert werden, wenn man die S. mit einem Überschufs von Alkali kurze Zeit kocht und heiß zurücktitriert. In diesem Falle stimmen die Daten mit den gewichtsanalytisch gewonnenen überein, während bei einer Titration ohne Aufkochen stets zu niedrige Werte gewonnen werden. Die Flußs. wird für diese Verss. in einem Hartgummigefäß gewogen und aus dem Gummirohr des Hartgummigefäßes auslaufen gelassen. Das Gewicht der ausgelaufenen Fl. wird alsdann durch Zurückwägen bestimmt. Um auch die HF abmessen zu können, hat Vf. einen sinnreichen App. konstruiert u. beschrieben, mittels dessen das aus einem Hartgummigefäß auslaufende Volum Fl. durch das Volum von aus einer Bürette nachlaufendem W. bestimmt wird. Mit einem Gummipyknometer oder einem mit Hartpech überzogenen Senkkörper bestimmt Vf. die D. der Flußs. und findet, daß eine nahezu reine S., welche D. 1,148 zeigt, 91,1% HF enthält, daß also die von BINEAU gefundene Prozentzahl zu niedrig ist. (Monatshefte f. Chemie 18. 749–54. 27/1. [18/11. 1897.*])

FROMM.

Alexandre Girard, Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes in Gusseisen und Stahl. Vf. vergleicht einige für diesen Zweck angegebene Methoden kritisch u. giebt schließlich eine detaillierte Darst. des von CORLEISS empfohlenen Verfs., welches er in bezug auf die Konzentration der anzuwendenden Reagenzien modifiziert. Diese Methode, welche bekanntlich vom Verein deutscher Eisenhüttenleute als Leitmethode angenommen wurde, beruht in ihrer für technische Zwecke angegebenen Form auf der Behandlung des Eisens mit Chromschwefels. unter Zusatz von Kupfersulfat u. Phosphors. Die gebildete Kohlens. passiert einen Kühler u. eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 und wird im gewogenen Kaliapparat absorbiert. Die gewichtsanalytische Bestimmung kann in eine gasanalytische verwandelt werden, indem man, der Methode von WIBORG folgend, die bei der Oxydation gebildeten Gase mißt und dann die Kohlens. aus dem Gasgemisch mittels Kalilauge absorbiert. Der für diesen Zweck von WIBORG ursprünglich angegebene Apparat war verbesserungsbedürftig. Fig. 51

zeigt eine Ausführungsform desselben (von M. ROUFF in St. Etienne hergestellt), welche ein außerordentlich schnelles und genaues Arbeiten gestattet. Die Oxydation wird im Kolben *A* mit 0,5–2 g Eisen, je nach dem Kohlenstoffgehalt desselben ausgeführt. Hierbei ist der Hahn *g* geschlossen. *e* und *f* (alles Dreiweghähne) stellen die Kommunikation zwischen *A* und dem graduirten Meßrohr *D* her, welches von einem mit W. gefüllten Mantel umgeben und mit Quecksilber gefüllt ist. Dasselbe kommuniziert mit dem Quecksilberreservoir *G*, welches durch ein Gegengewichtssystem gehoben und gesenkt werden kann. Die Röhren *a*, *b*, *c*, *d* sind kapillar. *E* ist eine Absorptionspipette nach ORSAT und mit Kalilauge bis zur Marke *R* gefüllt.

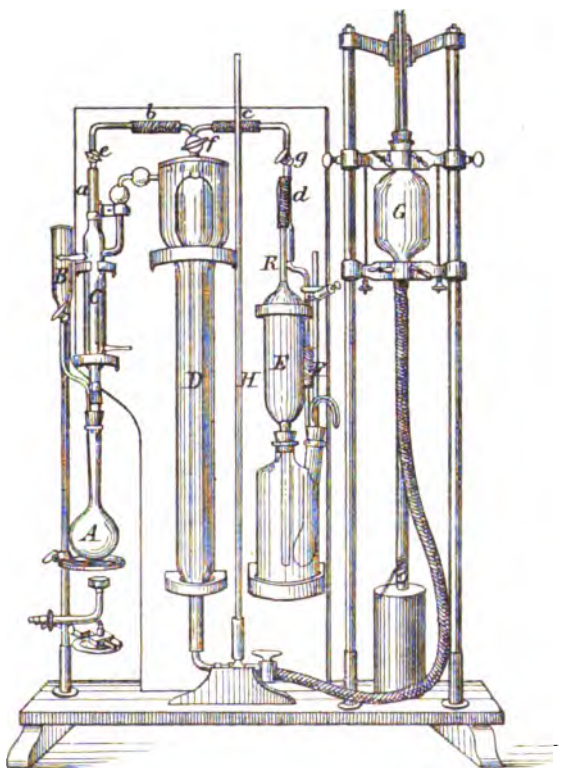


Fig. 51.

Die beim Kochen des Kolbeninhalts entweichenden Gase gelangen nach *D*, wo man ungefähr Atmosphärendruck hält, regulierbar nach Mafsgabe des Niveaus in *H*. Die Einw. des Oxydationsgemisches ist nach etwa 45 Minuten beendet; man läßt etwas abkühlen und führt dann durch den Trichter *B* so viel Wasser ein, daß die Fl. im Kolben durch den Kühler *C* hindurch bis zum Hahn *e* steigt, welchen man dann gegen *A* schließt, indem man zugleich seine andere Bohrung mit einem Natronkalkrohr kommunizieren läßt, durch welches hindurch man wenig CO₂-freie Luft saugt, um die Gase zwischen *e* und *f* in das Meßrohr überzuführen. Das Gasvolum in *D* wird dann mittels des kleinen Wassermanometers *F* auf Atmosphärendruck gebracht und abgelesen. Hierauf wird mittels *g* die Verb. zwischen *D* und *E* hergestellt, die Absorption durch Heben u. Senken von *G* bewerkstelligt, die Kalilauge wieder auf

R eingestellt u. die Kontraktion in *D* festgestellt. Dieselbe ergibt die vorhandene CO_2 , deren Volum in bekannter Weise korrigiert und auf Kohlenstoff umgerechnet wird. (Revue Chim. anal. appl. 5. 483—90. 16/12. 1897.) MEYER.

Alexandre Girard, *Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes im Gusseisen u. Stahl*. Im Anschluss und zur Ergänzung seiner Arbeit über den gleichen Gegenstand (siehe vorstehendes Ref.) erwähnt Vf. noch die Kupferchlorid-Chlorkaliummethode in der Ausführung von CAMPREDON, nach welcher der Kohlenstoff durch Behandlung mit der Kupferlsg. zuerst isoliert und nach dem Filtrieren über Asbest mit Chromsäuregemisch verbrannt wird. Dieselbe empfiehlt sich besonders bei Ferrochrom u. Ferrosilicium. CAMPREDON empfiehlt außerdem, vor der Analyse durch einen blinden Versuch diejenige CO_2 -Menge zu bestimmen, welche durch Anwesenheit verunreinigender organischer Substanz in den Reagenzien gebildet wird. In den meisten Fällen dürfte jedoch ein halbstündiges Kochen der Reagenzien genügen, um alle organische Substanz zu zerstören. Nur bei der gasvolumetrischen Bestimmung der CO_2 (nach WIBORG) dürfte sich die angegebene Vorsichtsmaßregel empfehlen. (Revue Chim. anal. appl. 6. 13—14. 20/1.) MEYER.

G. Possetto, *Über eine neue systematische Methode zur gleichzeitigen qualitativen Analyse der Basen der vierten Gruppe und der seltenen Erden*. Aus einer Leg., welche von allen durch H_2S in saurer Leg. fällbaren Elementen befreit ist, können durch NH_3 und Schwefelammonium gefällt werden die Hydrate von Eisen, Chrom, Aluminium, Cer, Lanthan, Thorium, Zirkon, Yttrium, Uran, Glucinium, Didym, die Sulfide des Mangans, Zinks, Nickels und Kobalts, endlich die Oxalate, Borate, Phosphate etc., von Barium, Strontium, Calcium u. Magnesium. Alle diese Substanzen trennt Vf. nach der im folgenden beschriebenen Methode. Der gut gewaschene Nd. wird mit HCl in der Wärme behandelt, wobei sich alle Verbb. bis auf die Sulfide des Nickels und Kobalts lösen. Die letztgenannten Sulfide werden in bekannter Weise getrennt. Die salzsaure Leg. wird mit einigen Tropfen HNO_3 versetzt, gekocht, abgekühlt u. bis zur alkal. Rk. mit konz. KOH versetzt. Hierdurch werden alle Elemente außer dem Glucin gefällt, welches aus dem Filtrat durch Zusatz von W. und Erwärmen niedergeschlagen werden kann. Kocht man den Hauptniederschlag mit KOH , so gehen Zink und Aluminium in Leg. u. können in Proben dieser Leg. theils durch Salmiak, theils durch H_2S nachgewiesen werden. Wird der Rückstand nun mit Ammoncarbonat übergossen, 12 Stdn. sich selbst überlassen, so gehen die Dicarbonate der seltenen Erden, Ce, To, Zr, La, Ur, Di, Yt in Lösung, während Mn, Fe, Cr und die Phosphate, Borate und Oxalate der Erdalkalien ungel. bleiben. In diesem Rückstande weist Vf. Eisen mit der Rhodan- und der Berlinerblareaktion, Chrom mittels Bleisuperoxyd, Mangan durch die Schmelze mit Salpeter und Soda nach. Den Rest dieses Rückstandes kocht man mit Sodalsg., filtriert von dem Ungelösten ab, l. den Filtrerrückstand mittels HCl , füllt diese Leg. mit NH_3 u. Ammoniumsulfid und giebt das Filtrat zum ersten Filtrat, welches auf die folgende Gruppe mittels Ammoniumcarbonat untersucht werden soll. — Die Leg., welche die Dicarbonate der seltenen Erden enthält, wird so lange gekocht, bis die Carbonate dieser Erden ausgefallen sind. Man filtriert die letzteren ab und weist die einzelnen Elemente wie folgt nach:

1. Eine kleine Probe des Filtrerrückstandes wird mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Geht hierbei die Farbe des Rückstandes von Weiß in Gelb über, so ist Cer vorhanden.

2. Eine weitere Probe wird in einem Schälchen mit einem Jodkrystall zusammengebracht. Bei Ggw. von Lanthan wird die weiße M. blau.

3. Eine in sehr verd. HCl gel. Probe wird mit einem Streifen Curcupapier allmählich auf 100° erhitzt. Färbt sich der Streifen orangerot, so ist Zirkon zugegen.

4. Eine weitere Probe der HCl-Lsg. wird mit Ferrocyankalium auf Uran geprüft (Rotfärbung).

5. Eine dritte kleine Menge der HCl-Lsg. wird mit Natriumdicarbonatlsg. behandelt. Entsteht ein weißer, im Überschuss des Fällungsmittels unl. Nd., so liegt *Didym* vor.

6. Der ganze Rest des Rückstandes wird in HCl gel., die Lsg. mit KOH neutralisiert und mit Kaliumsulfatkrystallen gekocht, wobei die Doppelsulfate von Thorium, Zirkon und Cer mit K_2SO_4 ausfallen. Yttriumsulfat bleibt in der Lsg. und kann aus derselben mittels NH_3 als *Yttriumhydrat* ausgeschieden werden. Werden die gefällten Doppelsulfate mit HCl gekocht, so bleibt das des *Zirkons* ungelöst; in Lsg. gehen To und Ce u. können aus dieser Lsg. als Oxalate wieder gefällt werden. Löst man die zwei Oxalate in konz. Ammonoxalatlsg., so kann *Ceroxalat* aus dieser Lsg. durch Verdünnen mit W., *Thoriumhydrat* aus dem Filtrat durch NH_3 gefällt werden. (Giorn. Farm. Chim. 48. 49—54. Turin. Städt. Chem. Lab.) FROMM.

Julius Diamant, Beitrag zur Kalibestimmung. Die übliche Methode der Kalibestimmung, das ausgeschiedene Kaliumplatinchlorid als solches zu wägen, hat manche Mängel, weil es schwierig ist, die genannten Verbb. wasserfrei und doch völlig unersetzt zu erhalten. Vf. prüft nun die von FABRE (Chem.-Ztg. 20. 502; C. 98. II. 206) empfohlene Methode der Reduktion des Kaliumplatinchlorids durch Metallstaub und findet dieselbe völlig brauchbar, schlägt aber vor, an Stelle des Magnesiumpulvers Zinkstaub zu nehmen, dessen Wirkung schon in der Kälte und fast momentan vor sich geht. Man verfährt folgendermaßen: Das gesammelte und gereinigte Kaliumplatinchlorid, dessen Menge ca. 0,5 g betragen soll, wird mit h. W. in einen 500 ccm-Meßkolben hineingelöst, unter Abkühlung bis zur Marke aufgefüllt und mit ca. 1 g Zinkstaub versetzt. Nach kurzem Schütteln ist die Reduktion beendet, und die Fl. farblos geworden. Man filtriert durch ein trockenes Filter u. bestimmt in 250 ccm des Filtrats das Chlor nach der VOLHARD'schen Methode oder durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlsg. u. Kaliumchromat als Indikator. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter ist mit 0,00496 zu multiplizieren, um die dem gesamten Kaliumplatinchlorid entsprechende Menge Chlorkalium zu erhalten. (Chem.-Ztg. 22. 99. 9/2.) POSNER.

Witter, Nochmals die Trennung des Silbers vom Golde nach dem Verfahren von Netto. (Vgl. NETTO, Berg.-Hüttenm.-Ztg. 56. 439; C. 98. I. 282.) Auch bei geringen Goldgehalten von 6—20 g in der Tonne werden aus den Laugen durch Salzs. Gold u. Silber zusammen gefällt. Nur wenn die Lsgg. 0,25—0,6% Cyankalium enthalten, vermag der Cyanwasserstoff das Goldcyanür zu lösen. Die Laugen, welche WITTER u. ZUSCHLAG (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 56. 405; C. 98. I. 155) untersuchten, enthielten immer etwas Kupfer. Für goldarme, cyankaliumreiche und kupferfreie Laugen ist das Verf. von NETTO anwendbar, aber wegen der Cyanverluste wahrscheinlich unrentabel. Auch sind kupferfreie Golderze äußerst selten. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 57. 25. 21/1.) BODLÄNDER.

Victor Vedral, Über die Bestimmung des Kupfers in den Vegetabilien. Während Vf. bei seinen Unters. des Weizens in 1 kg durchschnittlich 320 mg Kupfer fand, erhielt LEHMANN-Würzburg in derselben Menge desselben Weizens nur 7,5 mg und erklärte zugleich die Resultate des Vf.'s für unmöglich, da sonst die Konsumenten des fraglichen Weizens schon längst alle an Kupfervergiftung gestorben sein müßten. Vf. versucht nun, die kolossale Differenz zwischen beiden Resultaten zu seinen Gunsten zu erklären, indem er die Untersuchungsmethode LEHMANN's für viel zu kompliziert hält, als daß nicht bei so geringen Mengen des Kupfers erhebliche Verluste unausbleiblich wären. Auch dürfe man keineswegs folgern, daß, weil alle bekannten Kupfersalze starke Gifte darstellten, auch die im Getreide u. anderen Pflanzen vor-

kommende Kupferverb. giftig sein müsse, vielmehr halte er das Gegenteil für wahrscheinlich. (Chem.-Ztg. 22. 103—4. 9/2.) POSNER.

Vreven, *Empfindlichkeit der Marmé'schen Probe auf Alkaloide*. Das Reagens besteht aus 5 g CdJ₂ und 10 g KJ, zu 100 ccm mit W. gel. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt für Atropin bei 1:1600, Cocain 1:16 900, Veratrin 1:15 400, Strychnin 1:19 200, Brucin 1:14 600, Chinin 1:32 300, Cinchonin 1:18 400 und Akonitin 1:13 700. (Ann. de Pharm. de Louvain 1897. 145; Rev. intern. falsific. 11. 22. 1/2.)

HEFELMANN.

Albert W. Smith, *Über Essiguntersuchung und einige Merkmale des reinen Cideressigs*. Die Unterscheidung zwischen Cideressig und reinem Weinessig ist leicht, da ersterer dunkelbraun ist, 2,5—3%, fester Bestandteile u. 0,3—0,5% Aschengehalt besitzt, doch wird häufig destillierter Essig mit Karamel gefärbt u. als Cideressig verkauft. Zunächst scheint die Unters. der organischen Substanzen im Verdampfungsrückstand, d. i. Prüfung auf Malein- und Bernsteinsäure, Glycerin und Zucker am geeignetsten für die Identifikation des Cideressigs, doch sind die hierfür bekannten Methoden so wenig zufriedenstellend, daß es vorteilhafter ist, die mineralischen Bestandteile der Asche zu untersuchen, welche sich von der der meisten anderen Arten bedeutend unterscheidet. Zunächst beginnt die Cideressigasche bei ziemlich niedriger Temperatur zu schmelzen u. sich zu verflüchtigen. Man darf daher stets nur kleine Quantitäten versachen und die Temperatur nicht über dunkle Rotglut steigern, da sonst Kohlentelchen eingeschlossen und der Oxydation entzogen werden.

Ferner zeigt die Asche eine reine Kaliumflamme, während Nachahmungen meist mit gewöhnlichem W. versetzt sind u. daher eine Natriumflamme geben. Die Asche enthält wenig Chloride und Sulfate, dagegen viel Alkalicarbonat und Phosphat, so daß die volumetrische Bestimmung dieser Bestandteile die bequemste Methode für die Erkennung von Nachahmungen darstellt. Außerdem muß auf Färbemittel untersucht werden, als welches fast immer Karamel verwandt wird. Man vermischt zu diesem Zweck 5—10 ccm Essig mit ca. 25 ccm Paraldehyd. Der nach 24 Stdn. gebildete Nd. zeigte bei Vorhandensein von Karamel eine dunkelbraune Farbe u. den charakteristischen Geschmack und reduziert FEHLING'sche Lsg. Vf. veröffentlicht eine große Anzahl von Aschenanalysen reiner u. gefälschter Proben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 3—9. Januar. [17/11. 1897.] Chem. Lab. of Case School of Applied Science.)

POSNER.

H. Bremer, *Anweisungen zur Ausführung des Margarinegesetzes*. Im ersten Teil wird der vom Vf. zur Kenntlichmachung der Margarine empfohlene und vom Gesetz acceptierte Zusatz von 5% Sesamöl u. die Rk. mittels Furfurol-HCl-Mischung gegenüber mancherlei Angriffen verteidigt, im zweiten Teil werden praktische Winke für den Gutachter gegeben betr. der sinngemäßen Unterscheidung von Margarine u. „Kunstapeisefett“. Alle gefärbten Kunstapeisefette sollen als Margarine begutachtet werden. (Milch-Ztg. 1897. Nr. 47; Sep. v. Vf. München.)

HEFELMANN.

H. Bremer, *Die latente Färbung der Margarine*. Eine Darst. der geschichtlichen Entw. dieser Frage, sowie eine Widerlegung der Einwände gegen die Brauchbarkeit der gesetzlich vorgeschriebenen Furfurolrk. auf Sesamöl. (Molkerei-Ztg. 1898; Sep. v. Vf. München.)

HEFELMANN.

E. Schreiber, *Nachweis von Kryofin im Harn*. Im Harn, nach längerem Gebrauch von Kryofin (Kondensationsprod. von Methylglykols mit p-Phenetidin; vgl. EICHHORST, Dtsch. med. Wochschr. 23. 257; C. 97. I. 1216) beobachtet Vf. weder Eiweiß, noch Zucker; Urobilin-, Indican-, Gallenfarbstoff-, Aceton- u. Acetessigsäurerkk. waren stets negativ. Der Harn zeigte eine rötliche, bei großen Dosen intensiv bordeauxrote Farbe und dunkelte beim Stehen nach. Der Farbstoff war in Chlf.,

Bzl., Ä. u. Amylalkohol l. Im Spektrum giebt der Harn keinen deutlichen Streifen, vor allen den des Methämoglobins nicht. Das Kryofin erscheint schon 15—20 Min. nach Einnahme im Harn und ist wieder nach 6 Stdn. verschwunden. Mit Fe_2Cl_6 giebt der Harn eine braunrote Färbung sofort oder nach mehreren Minuten.

Wird dem Harne nach Zusatz von Fe_2Cl_6 konz. HCl zugefügt, so giebt er an Äther den Farbstoff nicht ab. Durch Tierkohle entfärbter Harn giebt keine Fe_2Cl_6 -Rk., ebenso verhalten sich Chlf.- u. Ä.-Extrakte. Der Harn liefert die RITSEB'Sche Rk. mit CrO_3 -Lsg. Das Eintreten der Indophenolreaktion deutet die Ggw. von p-Amidophenol an, die Fe_2Cl_6 -Probe auf Phenetidid. Das Kryofin zers. sich im Organismus daher derart, daß sich zunächst die Methylglykolsäuregruppe von der p-Phenetidingruppe abspaltet; beide Gruppen erleiden dann weitere Veränderungen, in deren Verlaufe die geparten Schwefelsäuren im Harne zunehmen, u. zwar nach Einnahme von 5 Kryofin von 0,0058 g auf 0,0508 g pro 100 ccm Harn. (Dtsch. med. Wchschr. 29. Therap. Beilage No. 10; Pharm. Centr.-H. 39. 100.) PROSKAUER.

E. Freund, Vereinfachung des Nachweises von Pepton im Harne. Der Harn wird durch Bleizuckerlsg. von Nucleoalbuminen, Eiweiß und Protalbumosen befreit. Bei eiweißarmem Harn, der unter 0,1% Eiweiß enthält, genügt ein Zusatz von zwei Tropfen 10%iger Bleizuckerlsg. zu 10ccm Harn. Bei größerem Eiweißgehalte, bis zu 3%, kocht man den Harn mit einigen Tropfen 20%iger Essigs. auf, neutralisiert mit 1—2 Tropfen 20%iger Natronlauge und fällt dann mit 2—3 Tropfen obiger Bleislsg. Das Filtrat eignet sich für die Biuretrk. Sollte es mit Ferrocyankalium u. Essigs. eine Trübung geben, so ist zu viel Bleizucker verwendet worden. Die Grenze der Erkennbarkeit der Biuretrk. beim Innehalten obiger Bedingungen liegt bei $\frac{1}{15000}$. (Wien. Klin. Rundsch. 1898. 37; Pharm. Centr.-H. 39. 94.) PROSKAUER.

L. de Jager, Über die Reaktion des Harnes. Nach kritischer Besprechung der üblichen Methoden zur Bestimmung der Rk. des Harnes giebt Vf. folgende an: Zu 10 ccm Harn werden 5—10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzs. oder Essigs. u. Bariumchlorid im Überschuß gegeben u. zu dem Filtrate vom entstandenen Nd. so lange $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge, bis eine Trübung bemerkbar wird. Aus der verbrauchten Menge S. berechnet sich die Menge des vorhandenen neutralen Phosphates, da 1 Mol. Salzs. 1 Mol. neutrales Phosphat (Vf. nennt Na_3PO_4 basisches, Na_2HPO_4 neutrales, NaH_2PO_4 saures Phosphat) in 1 Mol. saures Phosphat überführt. Die Acidität des Harnes wird ferner durch Titration mit Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein und Chlorcalcium bestimmt. Diese Acidität wurde größer gefunden, als dem Säuregrad entsprechen würde, wenn alles P_2O_5 als saures Phosphat vorhanden wäre. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 303—21. 3/2. [9/11. 1897.] Stiens.) SIEGFRIED.

A. Jorissen, Zum Nachweis des Formalins in Lebensmitteln. Folgende Reagenzien werden empfohlen: 1. Ammoniakalische AgNO_3 -Lsg.; 2. NESSLER's Reagens; 3. Fuchsin-schwefligsäurelsg.; 4. filtriertes Anilinw. (liefert mit HCOH eine Trübung); 5. Milch und H_2SO_4 (94%/ig) zu gleichen Teilen (Blaufärbung); 6. 94%/ige H_2SO_4 -Lsg. u. sehr verd. Phenollsg. (roter Ring); 7. LEBBIN's Resorcin- NaOH -Gemisch; 8. Phloroglucin- NaOH -Lsg. Zu den Proben verwendet man das Destillat des in W. gel. oder damit angerührten Lebensmittels. Eine weitere Rk., die Vf. auffand, ist folgende: Man giebt in ein Porzellanschälchen ein Kryställchen Morphinchlorhydrat und 12 Tropfen konz. H_2SO_4 und taucht in die farblose Lsg. einen befeuchteten Glasstab mit einer Spur HCOH : es entsteht eine prachtvolle Purpurfärbung, die in Indigoblau übergeht. Noch empfindlicher wird diese zur Vorprüfung sehr geeignete Rk., wenn man statt konz. H_2SO_4 eine 1 + 6 verd. H_2SO_4 benutzt. In dieser Form läßt sich HCOH in geschlossenen Räumen nachweisen. HCOH bildet sich jedoch bei der unvollkommenen Verbrennung sehr vieler Stoffe u. findet sich in geräucherten Lebensmitteln, so daß

man aus obigen Rkk. nur mit größter Vorsicht auf Zusätze von HCOH schließen darf. (Rev. intern. falsific. 11. 12—14. 1/2.)

HEFELMANN.

Doleu, Analyse der Milch. Bestimmung des Butterfettes. Konservierung der Analysenproben. Vf. beschreibt zur Fettbestimmung lediglich N. GERBER's Verf. Zur Konservierung der Analysenproben empfiehlt er HgCl_2 , Formalin und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, vornehmlich letzteres, das seit Jahren schon in Gebrauch ist. (Rev. intern. falsific. 11. 27—29. 1/2.)

HEFELMANN.

A. Bömer, Beiträge zur Analyse der Fette. II. Über die Schmelzpunkte von Cholesterin und Phytosterin aus Fetten und die Menge des in den Fetten vorhandenen unverseifbaren Anteiles. A. Die tierischen Fette. Im allgemeinen konnte Vf. nach seinem Verf. der Isolierung der unverseifbaren Anteile der Fette (vgl. S. 466) mittels der Ätherausschüttelung sehr konz. wss.-alkoh. Seifenlagg. wesentlich größere Mengen Cholesterin gewinnen, als E. SALKOWSKI, so z. B. aus Schweinefett 0,1011 bis 0,2780, im Mittel 0,1774%. In Wirklichkeit dürfte aber der Cholesteringehalt dieser Fette noch größer sein.

F. des Cholesterins aus 38 untersuchten Schweinefettproben:

	Beginn des Schmelzens	Beginn des Fließens
Minimum	146,0°	146,5°
Maximum	148,0°	148,3°
Mittel	146,7°	147,4°

Cholesterin aus reinem Butterfett zeigte F. 146° und darüber; auch Butter enthält nur Cholesterin und kein Phytosterin. Bei 7 Proben isolierte Vf. 0,3116 bis 0,4066%, im Mittel 0,3512% Rohcholesterin. — Ebenso war in Gänsefett und in Knochenöl nur Cholesterin nachweisbar.

B. Die Pflanzenfette und Öle. Die aus Samen gewonnenen Pflanzenfette enthalten größtenteils beträchtliche Mengen Phytosterin, doch schwankt F. derselben nicht nur bei verschiedenen Pflanzenfetten nicht unbedeutend, sondern auch bei verschiedenen Proben ein und desselben Öles findet man je nach dem erlangten Reinheitsgrade unter Umständen etwas verschiedene FF., nämlich:

	Beginn des Schmelzens	Beginn des Fließens
Minimum	135,5°	136,0°
Maximum	141,0°	141,5°
Mittel	137,5°	137,8°

Auch die aus dem Fruchtfleische gewonnenen Fette, Palmöl und Olivenöl, enthalten beträchtliche Mengen Phytosterin; es ist überhaupt das Phytosterin kein spezifischer Bestandteil des Samens, sondern es findet sich in allen Pflanzenteilen, jedoch im Samen in besonders großen Mengen. So gelingt es nicht, wie E. SALKOWSKI vermutete, nicht allzugrobe Zusätze von Baumwollsamensöl in Olivenöl mittels der Phytosterinprobe nachzuweisen.

C. F. von Cholesterin und Phytosterin in Gemischen. Der F. der Gemische aus reinem Cholesterin und Phytosterin entspricht ganz annähernd dem aus dem Mengenverhältnis und dem F. der Komponenten berechneten F. Er liegt bei dem Gemisch aus 3 Tln. Phytosterin und 1 Tl. Cholesterin etwas niedriger, bei dem Gemisch aus 1 Tl. Phytosterin u. 3 Tln. Cholesterin etwas höher, als der berechnete.

Eine Entmischung der Cholesterin-Phytosterin Gemische beim öfteren Umkrystallisieren findet nicht statt. Durch Bestimmung von F. einer Mischung von viel Cholesterin mit wenig Phytosterin läßt sich eine Mischung bereits als solche nicht mehr erkennen, die sich nach der Krystallform noch deutlich als phytosterinhaltig erweist.

Bei der Schwierigkeit der Reindarst. des Phytosterins aus Pflanzenfetten u. den Schwankungen in den FF. des Phytosterins verschiedener Öle unter den meisten Verhältnissen — d. h. wenn nicht ganz enorme Zusätze gemacht sind — ist es unmöglich, mittels der Phytosterinprobe tierische Öle in pflanzlichen nachzuweisen, wie O. SCHWEISSINGER dies bei mit Fischöl versetztem Rüböl zu können glaubte. Dagegen gelingt es, mittels der Phytosterinprobe relativ so kleine Mengen von Pflanzenölen in tierischen Fetten nachzuweisen, wie sie allen anderen Verff. für den Nachweis von Pflanzenfetten in Tierfetten entgehen. — Die Cholesterinprobe empfiehlt sich nach Vf.'s Unters. namentlich in folgenden Fällen: A. für den Nachweis von Pflanzenölen im Leberthran (E. SALKOWSKI); B. für den Nachweis von Baumwollsaamenöl im Schweinefett, in dem sich 1–2% Baumwollsaamenöl mit Sicherheit nachweisen lassen, sowie überhaupt zum Nachweis von pflanzlichen Fetten aller Art in tierischen Fetten; C. da heute wohl nur noch vereinzelt Margarine ohne Zusatz von Pflanzenölen in größeren Mengen dargestellt wird, so gelingt es mittels der Phytosterinprobe unter Umständen auch, mit Sicherheit Margarine in der Butter nachzuweisen, wenn die REICHERT-MEISSL'sche Methode versagt oder unsichere Resultate liefert. (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1898. 81–96. Februar. Münster i. Westf.)

HEFELMANN.

C. Aschman, *Zur Bestimmung der Jodzahl*. (Fortsetzung von C. 98. I. 164.)

Darstellung der Fettflüssigkeit. Von flüssigen Fetten mißt man bei 15° 10 ccm mittels Pipette ab und giebt 10 ccm Chloroform hinzu. Mit der Chloroformfettmischung wird die Pipette mehrmals ausgespült. Feste Fette erwärmt man vorher auf 50° und läßt vor Zusatz des Chlf.'s etwas abkühlen. Ausführung der Bestimmung. Aus einer 1 ccm-Bürette, die in $\frac{1}{100}$ ccm geteilt ist, läßt man 0,4 ccm in ein 250 ccm-Kölbchen mit eingeschliffenem Stopfen fließen, setzt 10 ccm Chlf. u. dann mittels Pipette 20 ccm Chlorjodlag. hinzu und schüttelt. Man läßt nun unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stdn. bei 10° stehen u. titriert dann nach Zusatz von 10 ccm Jodkaliumlg. (20:100) in der üblichen Weise mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlg. zurück. Hat man z. B. nach der Einwirk. des Fettes 67,8 ccm Thiosulfat gebraucht, so ist, da 20 ccm Chlorjod 80 ccm Thiosulfat entsprechen, die verbrauchte Menge 12,2 ccm Thiosulfat entsprechend, also $= 12,2 \cdot 0,0127 = 0,1549$ g Jod, die Jodzahl demnach $\frac{0,1549 \cdot 100}{0,2} = 77,4$, da 0,2 g Fett verwendet worden waren. Die nach dieser Methode

erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den HÜBL'schen überein. (Chem.-Ztg. 22. 71–72. 29/1. Ettelbrück. Luxemburg. Landwirtschaftl. Versuchstation.) POSNER.

R. Glode Guyer, *Über die Jodzahl von Bienenwachs*. Bei 11 Proben schwankte die Jodzahl von 7,9 bis 8,9. Zugesezte KW-stoffe (Paraffin, Ceresin) erniedrigen, Schmalz u. Harz erhöhen die Jodzahl. Zusätze von Japanwachs u. Carnaubawachs sind durch die Jodzahl nicht zu entdecken. Immerhin glaubt Vf., daß die Jodzahl diagnostischen Wert bei der Wachsunters. besitze. (Rev. intern. falsific. 11. 19. 1/2.)

HEFELMANN.

Heinrich Trillisch u. H. Göckel, *Beiträge zur Kenntnis des Kaffees und der Kaffeesurrogate*. II. *Die Methode der Kaffeegeerbssäurebestimmung*. Vf. kochen 3 g Kaffee viermal je $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit W. aus, vereinigen die Filtrate und füllen auf 100 ccm (erkaltet) auf. Darauf wird zuerst durch Leinenfilter, alsdann durch Papierfilter filtriert und 400 ccm Filtrat mit 1 ccm Bleiessig versetzt, über Nacht stehen gelassen und abfiltriert. Der Nd. wird ausgewaschen, mit H₂S zers. und letzterer

durch Sd. verjagt. Nach dem Abfiltrieren wird eingedampft und gewogen. — Am besten stimmen die Resultate dieses Verfs. mit denen nach dem Verf. von W. H. KRUG überein (vergl. WILEY, Foods and Foods Adulterants 7. 1892. Washington); größere Differenzen traten schon gegenüber dem BELL'schen Verf. auf. — Der Kaffee enthält geringe Mengen Gerbs. in freiem Zustande, die weitaus größere Menge aber in Glykosidform gebunden. Letztere Gerbs. läßt sich durch Aufspaltung mit verd. Mineralsä. nicht unzern. u. nicht quantitativ gewinnen. Auch im gebrannten Kaffee ist die Gerbs. als Glykosid vorhanden und setzt der Zers. mit SS. denselben Widerstand entgegen, wie im Rohkaffee. Ein sicheres Verf. zur Bestimmung der Kaffeegerbs. im gebrannten Kaffee existiert noch nicht, und es scheint, daß auch die Pb-Fällung im wss. Auszug aus Rohkaffee nur einen Teil der Kaffeegerbsäure enthält (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1898. 101—6. Februar. Ürdingen a. Rh. KATHREINER's Malzkaffeefabriken.)

HEFELMANN.

K. Baumann u. A. Bömer, *Über die Fällung der Albumosen durch Zinksulfat*. A. BÖMER hatte früher (Z. anal. Ch. 34. 562; C. 96. I. 137) in einer vorläufigen Mitteilung Zinksulfat als Ersatz des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei der Fällung der Albumosen vorgeschlagen. Die vorliegende Arbeit enthält die ausführliche Begründung der Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit gedachter Methode. Umfangreiche kritische Versuche führten zu nachstehenden Hauptresultaten: 1. Die Albumosen werden bei einem H_2SO_4 -Zusatz von 1 ccm 1 + 4 verd. H_2SO_4 auf 50 ccm der zu fällenden Lsg. durch Zinksulfat ebenso vollständig ausgefällt, wie durch Ammonsulfat. — 2. Andere N-Verbb., wie NH_4 -Salze, Tyrosin und Kreatin, gehen bei den angegebenen Verhältnissen bei den in Fleischpräparaten vorkommenden Mengen nicht in den Zinksulfatniederschlag ein. Vom Leucin gehen nur so geringe Mengen in den Nd. über, daß sie für die Praxis nicht ins Gewicht fallen. Durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dagegen werden große Mengen Leucin und Tyrosin gefällt. — 3. Im Filtrat der Zinksulfatfällung werden die Fleischbasen ebenso vollständig, die Peptone dagegen noch vollständiger gefällt, als durch Phosphorwolframsäure in der wss. Lsg. — 4. Im Filtrate der Albumosenfällung mit Zinksulfat kann man direkt mit Phosphorwolframsäure fällen, wodurch namentlich die Fehler, die durch den verschiedenen N-Gehalt von Eiweiß- u. Leimalbumosen bedingt sind, vermieden werden. — 5. NH_4 u. Kreatin werden aus ihren Lsgg. durch phosphorwolframsaures Na nahezu quantitativ abgeschieden. — Ausführung des Verfahrens. Die vom unl., gerinnbaren Eiweiß befreite Lsg., die in 50 ccm ca. 1 g Trockensubstanz enthält, wird nach Zugabe von 1 ccm 1 + 4 verd. H_2SO_4 mit Zinksulfat gesättigt, indem man anfangs größere, später von Zeit zu Zeit kleine Mengen feinst gepulverten Zinksulfats hinzufügt, häufig umrührt und hiermit so lange fortfährt, bis sich bei längerem Stehen der Lsg. (über Nacht) wieder Zinksulfat in Krystallen abscheidet. Der abfiltrierte, mit gesättigter (vor der Sättigung schwach angesäuerter) Zinksulfatlsg. wird nach KJELDAHL verbrannt. — Im Filtrat werden Peptone, Fleischbasen und NH_4 durch Phosphorwolframsäure gefällt. Bei geringem Gehalt an Peptonen u. Fleischbasen genügen 50 ccm der Lsg. von phosphorwolframsaurem Na, anderenfalls sind 100 ccm zu verwenden. Die Reagenslsg. wird zunächst mit dem $\frac{1}{2}$ Vol. 1 + 1 verd. H_2SO_4 versetzt und die Fällung bei 60—65° vorgenommen. Den Nd. läßt man anfangs bei dieser Wärme, dann 24 Stdn. kalt stehen. Nach dem Abfiltrieren durch Papierfilter (von bekanntem N-Gehalt) oder durch Asbestfilter wird der Nd. mit 1 + 2 verd. H_2SO_4 ausgewaschen und nach KJELDAHL verbrannt. — NH_4 wird in einer zweiten Phosphorwolframsäurefällung durch Dest. mit MgO bestimmt und die so gefundene N-Menge von dem Gesamt-N-Gehalt des Phosphorwolframsäureniederschlages abgezogen. Die Differenz giebt die Menge des vorhandenen Pepton- und Fleischbasen-N mit unter Umständen geringen Mengen Amid-N (Leucin). (Z. Unters. Nahr. u. Genussmittel 1898. 102—26. Febr. Münster i. Westf.)

HEFELMANN.

Bernard, Bestimmung der Säure im Wein. Vf. versetzt den Wein mit Alkalicarbonat und bestimmt aus der gasvolumetrisch ermittelten CO_2 -Menge der SS. im Wein. Ausführungsvorschrift fehlt. (Rev. intern. falsific. 11. 16—17. 1/2. Clung [Saône-et-Loire]. Dép. Lab.)

HEFFELMANN.

E. Delle, Borsäure im Wein. Die unter Zusatz von Na_2CO_3 dargestellte Wein-asche wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert, mit A. übergossen, letzterer entzündet und die Flamme spektroskopisch geprüft. Sehr geeignet ist auch die bekannte Fluorborflammenfärbung einer H-Flamme. Zur quantitativen Bestimmung von B_2O_3 empfiehlt Vf. das Verf. von ROSENBLADT-GOOCH. (Le Moniteur vinicole; Rev. intern. falsific. 11. 30—31. 1/2.)

HEFFELMANN.

A. Miller, Über die Ergotinbestimmung im Mehl. Ein Mehl mit höchstens 0,1% Mutterkorngehalt gab einen so stark rosa gefärbten alkoh. Auszug, wie sonst Mehl mit 1% Mutterkorn. Es ergab sich, daß das Mehl Abfälle von der Spelze führte, die eine blaugrüne Farbe zeigten und sich bei Alkoholbehandlung u. Säure-zusatz rot färbten. Nur konz. Auszüge des Mutterkorns hoben sich durch ihre mehr feurig rote Farbe von dem Rosenrot der Spelzenauszüge ab. (Rev. intern. falsific. 11. 20. 1/2.)

HEFFELMANN.

S. Weinwurm, Über eine qualitative und quantitative Bestimmung von Weizenmehl im Roggenmehl. Wird Roggenmehl bei 62,5—63° mit W. während 1 Stunde digeriert, so sind fast alle Stärkekörner gequollen oder gelöst, so daß man bei mikroskopischer Beobachtung im Gesichtsfeld überhaupt keine oder sehr wenige Stärkekörner bemerkt, u. diese zeigen größtenteils keinen dunklen Rand. Wird jedoch Weizenmehl unter denselben Verhältnissen digeriert, so sind wohl auch dessen Stärkekörner gequollen, aber es zeigen fast alle Körner dunklen Rand. Man kann nun aus der Zahl der noch dunklen Rand zeigenden Körner auf die Menge des vorhandenen Weizenmehls einen Schluß ziehen. — Ausführung: 2 g Mehl werden mit 200 ccm W. 1 Stde. lang bei 62,5—63° digeriert. Man nimmt mehrere möglichst gleich große Tropfen aus dem Gemenge, breitet dieselben gleichmäßig auf dem Objektträger aus und zählt an 20 verschiedenen Stellen des Deckglases jene Stärkekörner, die dunklen Rand zeigen. Es ergibt sich bei Verwendung desselben Objekts bei Beobachtung von fünf Tropfen u. unter Beibehaltung gleicher Verhältnisse folgendes:

Roggenmehl, Prozente	100	95	90	85	80	75
Weizenmehl, Prozente	0	5	10	15	20	25
Körner mit dunklem Rand, Prozente	25	38	63	93	136	160.

Bei diesem Verf. zeigt sich, daß jene Stärkekörner, die nach dem Digerieren noch einzeln oder in Gruppen in den Endospermzellen vorhanden sind, nicht gequollen sind, sondern nur Risse zeigen u. eine den Maisstärkekörnern ähnliche Form angenommen haben; diese Körner, sowie sonstige kleine Körner bleiben unberücksichtigt. (Z. Unters., Nahr. u. Genußsm. 1898. 98—101. Februar. Wien. Chem. Inst.)

HEFFELMANN.

E. Awong, Tanninbestimmung. Als versucht wurde, Tannin mit Formalin in stark salzsaurer Leg. als Tannoform zu fällen, ergaben analytisch völlig unbrauchbare Werte, die darauf hindeuten, daß Tannin keine einheitliche Verb. ist. (Rev. intern. falsific. 11. 29—30. 1/2.)

HEFFELMANN.

Stroebe, Bestimmung der Acidität des Harnes. Das Verf. gründet sich auf die Beobachtung von OLIVERO (Répert. Pharm. 1897. 7; C. 97. II. 233), wonach der Säuregehalt normaler Harnes, als H_3PO_4 berechnet, mindestens 1 g u. höchstens 1,2 g %

betragen soll, daß demnach der normale Harn eine annähernd $\frac{1}{100}$ N. Phosphorsäurelsg. darstellt. Zur Bestimmung der Acidität benutzt Vf. das „*Urinacidi-meter*“, ein 30–35 cm hohes Reagensglas, an dem die Raumteile 5 ccm, 15 ccm u. 18,5 ccm markiert sind. Bis zu einer mit *U* bezeichneten Marke füllt man den Harn ein, versetzt mit 2–3 Tropfen Phenolphthaleinlsg., verdünnt bis zu einer Marke *O* mit *W.* und titriert mit $\frac{1}{100}$ N.-Kalilauge bis zur Rotfärbung. Die Anzahl Kubikcentimeter Länge $\times 0,0327$ entspricht der Gesamtsäuremenge des Harnes als Phosphors. Steht die Flüssigkeitsoberfläche nach dem Titrieren unterhalb der Marke *P* (15 ccm), so liegt ein säurearmer Harn vor. (Rép. de Pharm. 1897. 492; Pharm. Centr.-H. 39. 98.)

PROSKAUER.

Richard Kissling, *Die Ermittlung des Flüssigkeitsgrades paraffinarmer Schmieröle bei unterhalb 0° liegenden Temperaturen.* An Stelle des von der mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg benutzten U-Rohrapparates zur Ermittlung des Fließvermögens der Mineralöle in der Kälte schlägt Vf. einen von ihm konstruierten, einfacheren App. vor. Bei dem U-Rohrapp. wirkt auf das in einer U-förmigen Glasröhre von bestimmtem Durchmesser befindliche Öl ein durch eine Wassersäule von bestimmter Höhe gemessener Luftdruck während einer bestimmten Zeit ein. Die Höhe, auf welche das Öl in dem mit der äußeren Luft in Verbindung stehenden Schenkel gestiegen ist, bildet den Ausdruck für den Flüssigkeitsgrad. Vf. läßt an Stelle des U-Rohres ein gerades, kurzes Glasröhrchen treten u. schaltet den Luftdruck völlig aus. (Schluß folgt.) (Chem.-Ztg. 22. 78–79. 2/2.)

POSNER.

Technische Chemie.

Ed. Urbain, *Über Elektrohydrosulfitation.* Vf. berichtet im weiteren Verfolg seiner früheren Mitteilungen (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 40. 4; C. 98. I. 354) über sein Verf. der Elektrohydrosulfitation. Hydroschweflige S. stellt man dar durch Elektrolyse einer Lsg. von schwefliger S. Durch den sich bildenden H, der sich an der Oberfläche der Kathode entwickelt, findet folgende Rk. statt: $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, während dann, wenn man eine l. Anode anwendet, das in Freiheit gesetzte Oxyd sich mit den SS. des S verbindet. Eine Inversion des Zuckers findet durch Elektrohydrosulfitation ebensowenig statt, wie durch hydroschweflige S. Vf. stellt also die hydroschweflige S. inmitten der Zuckerlsgg. dar, indem er in eine der Elektrolyse unterworfenen Lsg. schweflige S. einleitet, mithin handelt es sich um eine kombinierte Anwendung von hydroschwefliger S. und Elektrolyse. Als l. Anode kann irgend ein Metall genommen werden, das sich zur Wiederausscheidung eignet; aus Sparsamkeitsrücksichten wird man am liebsten dazu Zink wählen. Der physikalische Zustand der Säfte wird bei dieser Art der Behandlung insofern günstig beeinflusst, als Verdampfen und Kochen außerordentlich leicht vor sich gehen. Die erzielte Entfärbung ist gut. (Bullet. de l'Association des Chimistes 15. 106; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 40. 44–47. 26/1.)

HAEPCKE.

H. C. Prinsen Geerligs, *Ist Methylalkohol ein normaler Bestandteil in Rum und Arak?* Die Frage, ob Methylalkohol als natürlicher Bestandteil in den fraglichen Spirituosen vorkommt, ist deshalb wichtig, weil das Auffinden von Methylalkohol das Hauptkriterium bei der Beurteilung der Frage, ob zur Herstellung des Branntweins denaturierter Sprit verwendet worden ist, darstellt. Als beste Erkennungsmethode für Methylalkohol giebt Vf. ein ziemlich umständliches Verf. an. Die AA. des Destillates werden in die Alkyljodide übergeführt, aus diesen die betreffenden Alkylaniline dargestellt, letztere mit Kupfernitrat und Kochsalz oxydiert u. mit einem alkoh. Extrakt dieses Oxydationsgemisches Wollfäden ausgefärbt. Bei Abwesenheit von Methylverb.

bleibt der Faden weiß oder hellgrau, während schon bei geringen Mengen Methylalkohol eine deutlich violette Färbung sichtbar wird. Die in Europa fabrizierten Alkohole, gleichgültig ob sie aus Wein, Korn, Melasse oder Karsoffeln u. mit Hilfe von Kräutern etc. hergestellt waren, zeigten niemals Gehalt von Methylalkohol. (Forts. folgt.) (Chem.-Ztg. 22. 70—71. 19/1. Kagok Tegal [Java.]) POSNER.

H. C. Prinsen Geerligs, Ist Methylalkohol ein normaler Bestandteil in Rum und Arak? (Fortsetzung von vorstehend referierter Arbeit.) Der Javaarak, der einzige, der in den europäischen Verkehr kommt, wird aus ausgearbeiteter Endmelasse der Rohrzuckerfabrikation gebrannt. Der große Unterschied in der Qualität zwischen den verschiedenen Araksorten, liegt lediglich darin, daß verschiedene Hefen benutzt werden. Vf. beschreibt die Herstellung des Araks eingehend. (Schluß folgt.) (Chem.-Ztg. 22. 79—80. 2/2. Kagok-Tegal [Java.]) POSNER.

H. C. Prinsen Geerligs, Ist Methylalkohol ein normaler Bestandteil in Rum und Arak? (Schluß von vorstehend referierten Arbeiten.) Zunächst beschreibt der Verfasser noch verschiedene Herstellungsarten für Rum und Arak, die auf Java und Westindien gebräuchlich sind, und giebt dann als Resultat zahlreicher Unters. an, daß auch die verschiedensten dort hergestellten Rum- und Araksorten niemals Methylalkohol enthielten, daß man also bei allen dort, wie in Europa fabrizierten Branntweinen bei Auffindung von Methylalkohol berechtigt sei, auf die Verwendung von denaturiertem Spiritus zu schließen. Der von anderen Chemikern in reinem Branntwein angeblich aufgefunden Methylalkohol ist wahrscheinlich durch eine Unsicherheit der angewandten Methode zu erklären. Die in Rum und Arak konstant aufgefunden Ameisensäure ist nicht auf einen Gehalt des Rohrzuckersaftes an Methyl-Verbb. zurückzuführen, sondern die Ameisensäure bildet sich erst bei der Fabrikation durch Zerfall eines Teils der Glucose. (Chem.-Ztg. 22. 99—100. 9/2. Kagok-Tegal [Java.]) POSNER.

A. Bouffard und L. Semichon, Beitrag zur Untersuchung der Oxydase der Trauben. Ihre Verwendung bei der Weinbereitung. Die Eigenschaften der von MARTINAND (C. r. d. l'Acad. des sciences 121. 502; 95. II. 1100) beschriebenen Oxydase der Trauben sind den Eigenschaften der Oxydase, welche das Brechen des Weines bewirkt (vergl. BOUFFARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 706; C. 97. I. 994) ähnlich. MARTINAND (C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 1426; C. 95. II. 325) hat gezeigt, daß man durch Einw. von Luft auf rote Weinmoste Weißweine darstellen kann. Durch Studium der Eigenschaften der Oxydase sind Vf. zu dem Resultat gekommen, daß die Oxydase hierbei eine Rolle spielt. Vorliegende Arbeit enthält eine Darlegung der Darst. von weißen, roten, rosa, grauen und blaßroten Weinen aus roten Weintrauben. Das Verf. zerfällt in drei Operationen: 1. Extraktion des Mostes. 2. Entfärbung durch Einleiten von Luft. 3. Vergärung, welche Operationen Vf. eingehend beschreibt. Die Ausfällung des Farbstoffes erfolgt durch die kombinierte Einw. der Luft und der Oxydase. Eine zu lange fortgesetzte Einw. der Luft bewirkt, daß die Farbe in gelb u. dann in braun übergeht. Man verfolgt daher den Verlauf u. die Wirkung der Lüftung, indem man einige Kubikzentimeter Most abfiltriert. Das Filtrat darf nicht rosa oder gelb gefärbt sein. Um nach der Entfärbung das Braunwerden zu verhindern, setzt man geringe Mengen SO_2 (2 bis 5 g pro Hektoliter) zu. — Vf. beschreibt nun die einzelnen Operationen der Extraktion des Mostes, der Lüftung und Vergärung, sowie die Gewinnung von roten, rosa-roten, blaßroten und weißen Weinen genauer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 423—26. [31/1.*]) HESSE.

J. Laborde, Über Glycerin im Wein. Bei den durch die Edelfäule der Trauben gewonnenen Mosten tritt ein höherer Glyceringehalt auf, als bei gewöhnlichen Mosten,

der bis zu dem Dreifachen des normalen Gehaltes anwachsen kann. (Rev. intern. falsific. 11. 31—32. 1/2.) HEFELMANN.

E. Rieter, Über die schweflige Säure im Weine. Die Unters. einer Anzahl von Weißweinen, welche unter Benützung der vom Vf. ausgearbeiteten Aldehydbestimmungsmethode (Schweiz. Wchschr. Pharm. 34. 237; C. 96. II. 368) vorgenommen wurden, ergaben, daß die Mehrzahl der Weine bei mäßiger Schwefelung und richtiger Vergärung die 'gebundene SO₂, als Aldehyd-SO₂, enthält. In seltenen Fällen ist die SO₂ auch an andere Weinstoffe, als an Aldehyd, gebunden, und zwar sind dieses Extraktstoffe u. speziell Zucker. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 36. 41—44. 5/2. Zürich. Kantonales Lab.) V. SODEN.

G. W. Kubarew u. N. A. Tereschtschenko, Über Soldatenkwass. Der Kwass ist bekanntlich ein Getränk, das, ähnlich dem Biere, aus Malz mit einer größeren oder geringeren Beimengung ungemalzten Kornes bereitet wird. Das quantitative Verhältnis der Bestandteile des Kwass und des Bieres ist ein verschiedenes. Das Vorwiegen von SS. und Zucker im Kwass und von A. und CO₂ im Biere bedingen eine bedeutende Geschmacksverschiedenheit beider Getränke. Im Kwass geht die Milchsäuregärung, im Bier die alkoh. Gärung vor sich. Da die Methoden der Kwassbereitung sehr mannigfache sind, so giebt es auch eine ganze Reihe verschiedener Sorten dieses Getränkes mit verschiedenen Eigenschaften u. verschiedenen chemischen Bestandteilen, ein Umstand, der wieder die verschiedenen Ansichten über die diätetische Bedeutung des Kwass veranlaßt hat.

Vf. haben 19 Proben Kwass untersucht, darunter frisch bereiteten, verdorbenen, sogen. Stadtkwass, u. schließlich im Laboratorium selbst bereiteten. Es schwankten die Bestandteile der verschiedenen Sorten innerhalb folgender Grenzen (auf 100 ccm Kwass bezogen):

	Frisch bereiteter Kwass		Alter Kwass		Kwass, aus dem Laboratorium. Mittel
		Mittel		Mittel	
D ¹⁵	1,005—1,025	1,015	1,004—1,020	1,010	1,014
A., Gewichtsprocente	0,53 —1,69	0,96	0,26 —2,38	1,44	1,23
CO ₂	0,012—0,069	0,036	0,012—0,046	0,031	0,038
Essigsäure	0,012—0,075	0,042	0,016—0,135	0,95	0,062
Milchsäure	0,131—1,090	0,464	0,521—1,260	0,797	0,579
Gesamt-Säure (auf Milchsäure ber.) .	0,148—1,151	0,520	0,546—1,488	0,924	0,664
Trockensubstanz . .	1,482—6,464	3,695	1,100—3,351	2,493	3,484
Asche	0,104—0,358	0,22	0,079—0,224	0,147	0,198
Zucker	0,110—0,540	0,264	0,072—0,333	0,176	0,289
Dextrin	0,300—2,355	0,803	0,300		0,797
N × 6,25	0,062—0,656	0,367	0,087—0,305	0,196	0,337

Vf. bezeichnen den Kwass als ein genügend gehaltvolles Getränk, reich an SS., Dextrin, Stärke und Eiweiß, aber arm an Zucker. Sie verlangen eine D. von nicht unter 1,015 und höchstens 0,5 Gesamtacidität. (Wratsch 1897. Nr. 47—49; Pharm. Z. f. Rußland 36. 733—37.) PROSKAUER.

Carl Boettinger, Über das Verhalten von Kreide, Bleiweiß, Ocker gegen einige Öle. Vf. fand bei der Unters. verschiedener Sorten Glaserkitt, daß die aus diesen Materialien mit Ä. extrahierten Öle Jodzahlen besaßen, welche bedeutend niedriger

waren, als die Jodzahlen der zur Kittbereitung verwendeten Ole. Vf. machte nun über diesen Punkt genauere Verss. mit verschiedenen Ölsorten und fand die erste Beobachtung in allen Fällen bestätigt. Erheblich umgewandelt wird nur das Leinöl. Sobald demselben größere Mengen fetter Öle beigemischt sind, verlangsamt sich die Verwandlung stark oder wird dauernd verhindert. Petroleum ist wegen seiner Flüchtigkeit von keiner dauernden Wirkung. (Chem.-Ztg. 22. 102—3. 9/2.) POSNER.

Max Bottler, Firnisse und Lacke. Über Metallresinatfirnisse. AMSEL (C. 97. II. 819) versteht unter „ungekochten Leinölfirnissen“ diejenigen Firnisse, die durch Auflösen von Metalloleaten und Metallresinaten in Leinöl bei Erhitzung bis zu 180° erhalten werden. Wie LIPPERT sieht auch Vf. keinen Grund ein zu dieser Bezeichnung und zieht die LIPPERT'sche Nomenklatur „Metallresinatfirnisse“ entschieden vor. Bei Darst. von Firnissen dieser Art bediente sich Vf. des Kolophoniums, des Weiß- und Rotangolakopals und des Gelbbenguelakopals, deren Harzsa. an Pb, Mn u. Zn gebunden wurden. Gedachte Harze wurden mit wss. u. alkoh. KOH-, bezw. NaOH-Lsg. behandelt und die alkal. Harzlgg. mit Pb-Acetat, MnSO₄ und ZnSO₄ gefällt. Die Ndd. wurden sorgfältig ausgewaschen und bei 30—40° getrocknet. Das Leinöl wurde zuerst nur auf 150° erhitzt u. demselben das feinst zerriebene trockene Metallresinat nach u. nach unter Umrühren zugesetzt. Bei den Metallkopalresinaten wurde die Temperatur bis auf 165°, bezw. 180° erhöht. Endlich wurden die Metallresinate mit rektifiziertem Terpentinöl (D. 0,86; Kp. 160°) behandelt, wobei das Öl bei den abietinsäuren Metalloxyden bis ca. 100° und bei den übrigen Metallresinaten auf 100—120° erwärmt wurde. Die gewonnene Lsg. mengte man bei 15—20° mit dem Leinöl oder Mohnöl und erwärmte abermals auf 80—90°. Es ergab sich, daß es am vorteilhaftesten ist, die Metallresinatfirnisse durch Auflösen der Metallresinate in den fetten, trocknenden Ölen darzustellen. So erhält man bei relativ geringem Arbeitsaufwand einwurfsfreie Prodd.; die Lsg. der Metallresinate geht schnell von stattem, und es werden entweder vollständige oder doch nahezu vollständige Legg. erzielt. Bei Anwendung von Terpentinöl wird das Verf. umständlicher, da die Resinate nur teilweise darin l. sind. Verluste an Material werden jedoch durch Anwendung von lange gestandenem, ozonisiertem Terpentinöl verringert. — In Bezug auf die Trockenfähigkeit scheinen die Metallresinatfirnisse den auf gewöhnliche Art bereiteten Ölfirnissen in jeder Hinsicht gleichwertig zu sein, in der Trocknungsdauer sind die Metallresinatfirnisse den gewöhnlichen Firnissen sogar noch etwas überlegen. In Glanz, Durchsichtigkeit und Härte der mit ihnen erhaltenen Überzüge stehen dieselben hinter den Ölfirnissen sicher nicht zurück. (DINGL. Pol. J. 307. 70—72. Januar.) HEFELMANN.

A. Wöcher, Die basischen Farbstoffe in Verbindung mit Diaminfarben zum Entwickeln und Kuppeln. Vf. prüft die auf Tanninantimonbeize fixierten basischen Farbstoffe auf ihre Entwicklungsfähigkeit, einerseits um festzustellen, welche Farben die verschiedenen Entwickler liefern, andererseits ob der Tanninantimongrund bei der Diazotierung intakt bleibt. Eine 1%, ige Fuchsinfärbung wird mit 4% Nitrit und 10% Salzs. 20° behandelt, gespült und mit verschiedenen Körpern entwickelt. Die neuen Farben zeigen sehr gute Licht- u. Waschechtheit. Am wertvollsten erscheinen die Entwicklungen mit Diamin und Resorcin. Man kann auch die basischen Farbstoffe auf substantiv direkt färben und dann diazotieren und entwickeln. Ebenso kann man erst mit Diaminfarben färben, mit basischen Farbstoffen übersetzen und dann kuppeln. (Chem.-Ztg. 22. 77—78. 2/2.) POSNER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Apparate, n. gen. Max Lorenz, Berlin, Vorrichtung zum Fernanzeigen der Temperatur. (Patentbl. 19. 61. DRP. 95 013. 4/4. 97.)

Eduard Theisen, Baden-Baden, Trockenvorrichtung. Das an der Innenseite eines Kegel- oder Cylindermantels in dünner Schicht ausgebreitete Trockengut wird an Schabern oder Schaufeln so vorbeigeführt, daß es durch diese beständig gelockert wird und sich infolge dessen ähnlich einer Flüssigkeit von einem Ende der Trommel zum anderen fortbewegt. (Patentbl. 19. 86. DRP. 94 624. 14/5. 96; IV. Zus.-Pat. zu 78 749. 9/10. 92.; vgl. III. Zus.-Pat. 94 017. C. 97. II. 1083.)

Gesundheitspflege, Desinfektion. Ernst Hammerschmidt, Siegburg, Konservierung von Meerzwiebeln, bezw. Meerzwiebelpräparaten durch Räuchern. Um Meerzwiebel so zu konservieren, daß sie über ein Jahr lang unverändert bleibt, wird frische, kleingeschnittene Meerzwiebel mit gedämpfter Hafergrütze und geröstetem Fett gemischt und die Mischung in Därme gefüllt, worauf man die Därme luftdicht verschließt und die Würste zehn Tage lang einer starken Holzräucherung aussetzt. Derartig hergestellte Würste werden zum Vertilgen von Ratten und Mäusen verwendet. (Patentbl. 19. 48. DRP. 95 277. 29/4. 97.)

Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin, Verfahren zum Sterilisieren von Jodoform mit Paraformaldehyd. Um das Jodoform zu sterilisieren, wird dasselbe entweder mit festem polymerisierten Formaldehyd vermischt oder mit gelöstem Formaldehyd zusammengebracht und das Lösungsmittel verdunstet, wobei Paraformaldehyd in dem Jodoform zurückbleibt. (Patentbl. 19. 44. DRP. 95 465. 1/11. 96.)

Joh. Weichmann, München, Apparat zur Erzeugung von Kiefernadel- u. dgl. Dämpfen. Der Desinfektor besteht aus einem Destillationsapparat zur Erzeugung von Kiefernadel- oder dgl. Dämpfen. Dieser besteht aus einem Kochgefäß, in welches durch den Deckel oder eine Stirnwand hindurch unten verschlossene Cylinder eintauchen, welche mit Kiefernadeln gefüllt werden. Das Kochgefäß ist mit einem Sammelreservoir für die aufsteigenden ätherischen Dämpfe versehen und steht mit einem Apparat in Verbindung, in welchem die Kiefernadeldämpfe mit gereinigter frischer Luft gemischt werden. (Patentbl. 19. 78. DRP. 95 495. 17/12. 95.)

C. A. Timme, Berlin, Elektrischer Ofen für Herstellung künstlicher Zähne und Gaumenplatten. Um die bei der hochgradigen Hitze, welche für das Porzellan-Emaillieren auf Platina notwendig ist, etwa mangelhaft werdenden Heizplatten während des Arbeitsganges durch neue ersetzen zu können, besteht dieser Ofen aus einem Gehäuse, dessen Ausfütterung einzelne Heizplatten bilden, in welchen die elektrischen Drähte eingebettet liegen und unter sich in Parallelschaltung stehen, so daß die Heizwirkung einer jeden Platte für sich geregelt werden kann. (Patentbl. 19. 78. DRP. 95 322. 17/12. 95.)

Kälteerzeugung. Josef Zellner, München, Verfahren zur Kühlung der Verdichter von Kältemaschinen. Das aus dem Verdichter kommende Kältemittel wird vor seinem Eintritt in den Verdichter ganz oder nur zum Teil um denselben herumgeführt, damit es die bei der Verdichtung entstehende Wärme aufnimmt und so eine zu große Erhitzung des Verdichters vermieden wird. (Patentbl. 19. 74. DRP. 95 428. 12/8. 96.)

Wilhelm Stölzle, München, Eisschrank, bezw. Kühlanlage. Kühlräume, bei denen der Aufbewahrungsraum und das Eislager in unmittelbarer Verbindung stehen, zeigen den Nachteil, daß der Aufbewahrungsraum feucht wird. Um diesen Nachteil zu beseitigen, wird das außerhalb des Aufbewahrungsraumes angebrachte Eislager durch eine Luftschicht vom Aufbewahrungsraum und außerdem sowohl das Eislager,

als auch der Aufbewahrungsraum durch eine Luftschicht von der Gesamthüllung getrennt. Es kann dann die kalte Luft um den ganzen Aufbewahrungsraum strömen und denselben in gleichmäßiger, ein Schwitzen verhütender Weise abkühlen. (Patentbl. 19. 75. DRP. 95 468. 27/4. 97.)

Elektrochemie. **Josef Bieder**, Thalkirchen bei München, *Verfahren zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall auf elektrolytischem Wege.* Das Metall, in welches unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes ein Relief o. dgl. eingestzt werden soll, ist mit der positiven Stromleitung verbunden, bildet somit die Anode, während die in den Elektrolyten eingetauchte Kathode aus beliebigem Metall bestehen kann. Das die Anode bildende zu stzende Metallstück ruht auf einem porösen Block, in dessen Oberseite das Negativ des Reliefs eingeschnitten, eingepreßt o. dgl. ist. Derselbe kann beispielsweise aus Gips oder Thon bestehen. Mit seinem unteren Ende taucht der poröse Block in den Elektrolyten ein, mit dem er sich vollständig durchtränkt. Wird der elektrische Stromkreis geschlossen, so findet an dem zu stzenden Metallstück immer nur da eine Auflösung von Metall statt, wo es den mit dem Elektrolyten durchfeuchteten Körper berührt. Es wird somit nach und nach in dem Metalle eine genaue positive Wiedergabe des in dem Blocke eingepreßten Reliefs erzeugt werden. (Patentbl. 19. 113. DRP. 95 081. 7/2. 97.)

Richard Rösel, Darmstadt, *Verfahren zur Verarbeitung von Legierungen, welche neben Silber und Blei Zink oder andere Metalle enthalten.* Das in dem Patent 92 022 beschriebene Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen, insbesondere Silber, aus ihren Legierungen mit Blei läßt sich mit geringen Abänderungen auch auf die elektrolytische Zerlegung solcher Silberlegierungen anwenden, welche neben Blei andere Metalle wie z. B. Zink enthalten. Auch in diesem Falle verwendet man als Elektrolyten solche Stoffe, welche neben Blei und Silber auch das Zink oder die anderen in der Legierung enthaltenen Metalle zu lösen vermögen. (Patentbl. 19. 79. DRP. 95 194. 1/12. 96.; Zus.-Pat. zu 92 022. 24/1. 96; C. 97. II. 399.)

R. Nithack, Nordhausen, *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Stickstoffverbindungen (besonders Ammoniak und Ammoniumnitrat) aus atmosphärischem Stickstoff.* Die Erfindung betrifft die technische Verwertung der bereits von DAYV gemachten Beobachtung, daß bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers am negativen Pole Ammoniak und am positiven Pole Salpeters. entsteht, und besteht darin, daß hierbei das W. während der Elektrolyse beständig mit unter hohem Druck stehendem Stickstoff gesättigt gehalten wird, während zugleich in die Sauerstoffzelle zwecks vollständiger Bindung des dort auftretenden Sauerstoffes zu Ammoniumnitrat konz. Ammoniakflüssigkeit eingeleitet wird. (Patentbl. 19. 120. DRP. 95 532. 18/7. 96.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Alkaminen der cyklischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege.* Die Reduktion des Triacetonamins und analoger Acetonaminbasen ist bisher stets nur durch chemische Reduktionsmittel, insbesondere durch Natriumamalgam, ausgeführt worden. Wie nun gefunden wurde, bietet die Anwendung elektrolytischen Wasserstoffes für die genannte Reduktion besondere Vorteile. So erhält man aus dem Triacetonamin mittels elektrolytischen Wasserstoffes in glatter Weise das Triacetonalkamin ohne gleichzeitige Bildung von Pseudotriacetonalkamin, und ferner entstehen auf diese Weise aus den unsymmetrischen Acetonaminbasen, wie Vinyl-, Benzal-, Valer-, Önanth- und Piperonyldiacetonamin, ausschließlich nur die labilen Formen der betreffenden Alkamine. Die Elektrolyse wird am besten in schwach alkalischer Lösung vorgenommen, zweckmäßig unter Anwendung eines Diaphragmas. Bei den meisten Aminbasen wirkt der elektrolytische Wasserstoff überhaupt nur in alkal. Leg. Das labile Vinyl-diacetonalkamin schmilzt bei 138°, das labile Valer-diacetonalkamin bei 93—94°, das labile Önanth-diacetonalkamin bei 77—79° und das labile Piperonyl-diacetonalkamin bei 108—109°; das labile Benzal-diacetonalkamin ist flüssig. (Patentbl. 19. 89. DRP. 95 623. 20/11. 96.)

H. u. W. Pataky, Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Erdalkali-hydroxyden.* Man giebt dem Elektrolyten einen Gehalt an Eisensalzen zum Zweck, die Erdalkali-hydroxyde auf der Kathode in festhaftender Form zu erhalten, so daß sie ohne Stromunterbrechung leicht aus dem Bade entfernt werden können.

Die Gegenwart der Eisensalze hat zunächst die Wirkung, daß sich Eisen auf der Kathode gleichzeitig mit niederschlägt. Der auf diese Weise gebildete Eisenschwamm hat dann die beschriebene Wirkung. (Patentbl. 19. 105. DRP. 95 754. 24/1. 97.)

Marschner & Co., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. Der wirksamen Masse werden als Bindemittel Bernstein, welcher in einer heißen Mischung von Alkohol und Terpentinöl gelöst ist, oder andere, ähnlich zusammengesetzte fossile Harze zugesetzt. (Patentbl. 19. 108. DRP. 95 787. 26/1. 96.)

Wasserreinigung. Emil Mürbe, Görlitz, Reiniger für Filterbelegung mit Kreislauf der Reinigungsflüssigkeit. Das lose Filtermaterial befindet sich zwischen zwei Siebflächen, die in einem Filterraum eingesetzt sind, wodurch zwei Kammern, eine für die zu filtrierende Flüssigkeit und eine für das Filtrat, entstehen. Von der einen Kammer führt eine Rohrleitung, in die ein Trichter zum Einfüllen von Chemikalien und ein Strahlgebläse eingeschaltet sind, nach der anderen Kammer. Setzt man das Strahlgebläse in Thätigkeit, so wird eine chemisch und physikalisch wirkende Reinigungsflüssigkeit im Kreislauf durch die eine Kammer, die Rohrleitung, die andere Kammer und das Filtermaterial geführt. (Patentbl. 19. 54. DRP. 95 202. 10/12. 96.)

Metalle. Thomas Huntington u. Ferdinand Heberlein, Pertusola b. Spezia, Italien, Röstreaktionsverfahren für Schwefelbleierze. Der Bleiglanz wird mit Calciumoxyd gemischt, unter Luftzutritt auf helle Rotglut (ca. 700°) erhitzt und sodann ohne Unterbrechung der Luftzufuhr auf etwa 500° abkühlen gelassen. Bei dieser Temperatur tritt eine sehr energische Oxydation ein, wobei das Schwefelblei in Bleioxyd umgewandelt und schweflige Säure entwickelt wird. Eine weitere Wärmezufuhr ist hierbei nicht erforderlich. (Patentbl. 19. 97. DRP. 95 601. 28/2. 97.)

Alkalien. Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft, Berlin, Herstellung von Salmiakgeist aus Gaswasser. Die bekannte Gewinnung aus Gasw., bei welcher die aus der Destillationskolonne austretenden Gase nacheinander Kalkwäscher, eine Kühlvorrichtung und Kohlenfilter zu passieren haben, ist dahin abgeändert, daß die Gase vor ihrem Übertritt in die Kohlenfilter behufs vollständiger Ausscheidung des Schwefelwasserstoffes zunächst noch durch kalte Kalkwäscher geleitet werden. (Patentbl. 19. 52. DRP. 95 421. 26/9. 96.)

Charles Massan, Gembloux, Namur, und Charles Tillière, Brüssel, Darstellung von Borax. Zur Wiedergewinnung des Trägers der Kohlensäure beim Aufschließen der Borsäuremineralien bedient man sich des einfachen und des doppeltkohlensauren Ammons an Stelle der entsprechenden bisher verwandten Natriumsalze. Man setzt dann zum Reaktionsgemisch Chlornatrium, wenn das Ausgangsmaterial, wie z. B. der Pandermit, kein Chlornatrium enthält. Das Verf. läßt sich natürlich auch auf solche Mineralien ausdehnen, die, wie der Boronatrocalcit, bereits Chlornatrium enthalten. Die Umsetzung des Reaktionsgemisches erfolgt in Autoklaven bei 80° und unter einem Druck von zwei Atmosphären. (Patentbl. 19. 89. DRP. 95 642. 30/3. 97.)

Dünger. Chemische Fabrik, Aktiengesellschaft, vorm. Carl Scharff & Co., Breslau, Verfahren zum Zerkleinern von Superphosphat. Das Superphosphat wird in dem warmen, starren Zustande, wie es die Aufschließskammern verläßt, in einen Trichter gebracht, an dessen unterem Ende schnell rotierende Messer dünne Schichten von dem Superphosphat abschneiden, abschaben oder abkratzen, wodurch jede Quetschung der M. vermieden wird. Die dünnen Schichten zerfallen dabei sofort in ein feines Pulver, welches durch seine große Oberfläche die Verdunstung des in ihnen enthaltenen Wassers begünstigt und außerdem bei der Benutzung in der Landwirtschaft sich sehr gleichmäßig verteilen läßt. (Patentbl. 19. 107. DRP. 95 756. 16/3. 97.)

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band I.

Nr. 11.

16. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. Hopfgartner, *Über Stromleitung in gemischten Lösungen von Elektrolyten.* Um zu prüfen, in welchem Verhältnis sich der Strom zwischen mehreren in einer Lsg. vorhandenen Elektrolyten teilt, wurden Bestimmungen der Überföhrungszahlen in gemischten Lsgg. vorgenommen. Theoretisch ergibt sich der Satz, daß das Verhältnis der in der Raumeinheit der Lsg. vorhandenen Kationen der einen Art zu den Kationen der anderen Art proportional ist dem Verhältnis der Anzahl der vom Strom zur Kathode geföhrten Kationen. Wird letzteres Verhältnis experimentell bestimmt, so kann man daraus das Verhältnis der Kationenkonzentrationen der beiden in der Mischung gelösten Elektrolyten ermitteln. Es wurden die Überföhrungszahlen an Gemischen von Kupfersulfat und Magnesiumsulfat, von Kochsalz u. Salzs. und von Chlorbarium und Salzs. bei verschiedenen Konzentrationen und Verhältnissen festgestellt. Die Methode war der von LENZ modifizierten Methode von HITTORF sehr ähnlich. Es wurde aus den erhaltenen Werten das Verhältnis der Kationen in den gemischten Lsgg. berechnet und mit der nach der RUDOLPHI'schen Formel aus den Leitfähigkeiten bestimmten Ionenkonzentration verglichen. Für Mischungen von Kochsalz und Salzs. ist das Verhältnis, welches nach beiden Methoden bestimmt wurde, angenähert gleich groß, woraus sich ergibt, daß der Dissoziationsgrad von Kochsalz und Salzs. durch die Mischungen der Lsgg. wenig geändert wird. Etwas größer sind Abweichungen bei Gemischen von Chlorbarium und Salzs. und noch größer bei Gemischen von Magnesiumsulfat und Kupfersulfat. Aus den Vers. von SCHRADER (Z. f. Elektrochemie 3. 501; C. 97. II. 7) wurde das Verhältnis der Konzentrationen von Chlor- u. Jodionen in den Gemischen aus Chlorkalium u. Jodkalium berechnet; auch hier ergibt sich eine ziemlich genaue Übereinstimmung mit den aus der Leitfähigkeit bestimmten Werten.

Es läßt sich aus den vom Strom übergeföhrten Mengen u. den Überföhrungszahlen in Lsgg. der reinen Salze bestimmen, welche Mengen der einzelnen Kationen an der Kathode abgeschieden würden, wenn die sekundären Vorgänge unterdrückt werden könnten. Dabei wird angenommen, daß die Überföhrungszahlen durch die gleichzeitige Ggw. anderer Ionenarten wenig beeinflusst wird. Die unter dieser Voraussetzung berechneten Werte für die abgeschiedenen Mengen der Kationen stimmen mit den im Silbervoltameter ermittelten für die untersuchten Mischungen von Chlornatrium und Salzs., Chlorbarium und Salzs. und Magnesiumsulfat und Kupfersulfat gut überein. Es sind also thatsächlich die Überföhrungszahlen in Gemischen bis zu mäßigen Konzentrationen der Lsg. unveränderlich. SCHRADER's Formel für die Verteilung des Stromes (l. c.) auf die beiden Elektrolyte gilt also für ziemlich hohe Konzentrationen. (Z. physik. Ch. 25. 115—43. 4/2. Berlin. II. Chem. Inst. u. Innsbruck.)

BODLÄNDER.

W. Busnikow, *Die Absorption von Wasserdampf durch chemisch individuelle Substanzen.* (Forts. von S. 492.) Absorption von Wasserdämpfen durch CaCl_2 . Das CaCl_2 wurde in einem Strome von HCl geschmolzen und darauf in den W. enthaltenden Exsikkator gebracht. Es zerfließt dann von der Oberfläche aus zu II. 1.

einer opaleszenten Fl., die, wenn vor Wasserdämpfen isoliert, Krystalle ausscheidet; wird die Grenze der B. von Hexahydrat durch die ganze M. überschritten, so hört die Krystallausscheidung auf.

Versuch I.

1 ^h — CaCl ₂ + 0,21 aq.	34 ^h — CaCl ₂ + 5,15 aq.	214 ^h — CaCl ₂ + 20,51 aq.
2 ^h — " + 0,38 "	38 ^h — " + 5,94 "	238 ^h — " + 21,78 "
3 ^h — " + 0,55 "	42 ^h — " + 6,79 "	262 ^h — " + 23,47 "
4 ^h — " + 0,88 "	44 ^h — " + 7,20 "	286 ^h — " + 24,65 "
5 ^h — " + 0,81 "	46 ^h — " + 7,61 "	310 ^h — " + 26,77 "
6 ^h — " + 0,95 "	48 ^h — " + 8,12 "	334 ^h — " + 27,35 "
7 ^h — " + 1,12 "	50 ^h — " + 8,55 "	358 ^h — " + 27,57 "
8 ^h — " + 1,20 "	52 ^h — " + 8,89 "	382 ^h — " + 27,66 "
10 ^h — " + 1,45 "	54 ^h — " + 9,26 "	406 ^h — " + 30,65 "
14 ^h — " + 1,94 "	60 ^h — " + 10,10 "	430 ^h — " + 31,58 "
18 ^h — " + 2,50 "	66 ^h — " + 11,06 "	495 ^h — " + 33,09 "
22 ^h — " + 3,04 "	72 ^h — " + 12,19 "	500 ^h — " + 33,12 "
28 ^h — " + 4,01 "	76 ^h — " + 12,77 "	

Auch hier wie bei der H₂SO₄ sinkt die Geschwindigkeit nach B. des vollen Hydrates, um bei Annäherung gegen dasselbe wieder zu steigen. Der Knick der Absorptionskurve liegt zwischen CaCl₂ + 10H₂O und CaCl₂ + 11H₂O.

Verteilung des absorbierten W. zwischen zwei Mengen CaCl₂. Angewandt werden I. 6,3376 g (CaCl₂ + 0,820H₂O) u. II. 6,2872 g CaCl₂ (wasserfrei).

I.	II.
67 ^h — CaCl ₂ + 0,770 aq.	CaCl ₂ + 0,070 H ₂ O
159 ^h — " + 0,772 "	" + 0,086 "
212 ^h — " + 0,783 "	" + 0,095 "
270 ^h — " + 0,788 "	" + 0,102 "
579 ^h — " + 0,794 "	" + 0,127 "

Vf. schließt auf die Existenz eines „kritischen Hydrats“ — das durch den Übergang der Substanz vom festen in den flüssigen Zustand gekennzeichnet wird — CaCl₂ + rH₂O, das in der Reihe der Hydrate eine Scheidegrenze in der Absorption, bezw. Abgabe von W. bildet.

Verteilung des Wassers auf Entfernung zwischen zwei Massen heterogener Substanzen: Zwischen H₂SO₄ und CaCl₂.

Versuch I.

10,3096 g (CaCl₂ + 33,12H₂O) und 21,7316 H₂SO₄ (96,67%)

h	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	h	CaCl ₂	H ₂ SO ₄
27	+ 25,21 H ₂ O	+ 0,72 H ₂ O	291	+ 4,03 H ₂ O	+ 2,35 H ₂ O
52	+ 18,25 "	+ 1,15 "	334	+ 3,16 "	+ 2,39 "
76	+ 14,27 "	+ 1,46 "	413	+ 2,47 "	+ 2,44 "
123	+ 8,34 "	+ 1,87 "	504	+ 2,017 "	+ 2,48 "
172	+ 6,04 "	+ 2,14 "	557	+ 2,003 "	+ 2,48 "
196	+ 5,48 "	+ 2,21 "	623	+ 1,999 "	+ 2,49 "
243	+ 4,30 "	+ 2,30 "			

Ein Gleichgewicht zwischen beiden Systemen tritt demnach nach B. der Systeme CaCl₂ + 2H₂O und 2H₂SO₄ + 5H₂O ein.

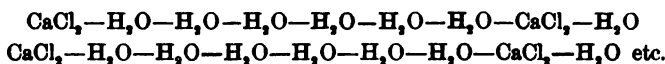
Versuch II.

2,0638 g H₂SO₄ (96,67%) nach Absorption von 4,8274 g H₂O, und 6,8278 g wasserfreies CaCl₂.

h	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	h	CaCl ₂	H ₂ SO ₄
20	+ 0,37 H ₂ O	+ 12,05 H ₂ O	597	+ 2,65 H ₂ O	+ 5,50 H ₂ O
57	+ 0,95 "	+ 10,75 "	766	+ 2,71 "	+ 5,40 "
116	+ 1,45 "	+ 8,00 "	933	+ 2,74 "	+ 5,30 "
159	+ 1,70 "	+ 9,00 "	1078	+ 2,77 "	+ 5,25 "
238	+ 2,17 "	+ 6,90 "	1198	+ 2,79 "	+ 5,24 "
328	+ 2,42 "	+ 6,10 "	1510	+ 2,85 "	+ 5,12 "
381	+ 2,50 "	+ 5,90 "	1822	+ 2,89 "	+ 5,05 "
447	+ 2,56 "	+ 5,70 "	2230	+ 2,87 "	+ 5,14 "
525	+ 2,61 "	+ 5,60 "			

Das Gleichgewicht tritt bei B. von H₂SO₄ + 5H₂O und CaCl₂ + 3H₂O ein.

Dieselben Erscheinungen wurden für BaCl₂ und H₂SO₄ u. für MgCl₂ u. H₂SO₄ beobachtet. — Vf. kommt für die räumliche Verteilung der Moleküle in den Hydraten zur Vorstellung, daß dieselben vollkommen symmetrisch gelagert sind, so daß ein Schnitt durch die Masse des Hydrates CaCl₂ + 6H₂O dieselben wie folgt gelagert erscheinen lassen würde:



Von dem Winkel, unter dem sich entsprechende Moleküle zu einander befinden, dürfte dann die Krystallform der Verb. abhängen. — Die weiteren Betrachtungen Vfs. lassen sich dahin zusammenfassen, daß Hydrate W. abgeben, wenn die Molekultension derselben größer ist, als die Tension der sie umgebenden Wasserdämpfe u. vice versa. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 482—523. Kasan 1896/97.) PINKUS.

F. Flavitzky, *Eine Hydrattheorie der Lösungen*. Dieselbe wird vom Vf. direkt aus der VAN'T HOFF-PLANCK-RAOULT'schen Formel abgeleitet:

$$i = \frac{100 n M}{n_0} \quad \dots \dots \dots \text{(I.)}$$

Für den Fall, daß i vom Zähler sowohl, wie vom Nenner abhängig wird (was bei chemischer Einw. des Lösungsmittels auf die gelöste Substanz, speziell bei B. von Hydraten $M + xM_0$ eintritt), berechnet sich:

$$x = \frac{(i-1) 100 M}{i M_0 + 100 M} \quad (\text{Grammmolekulare Legg.} \dots \dots \dots \text{II.)}$$

Der so berechnete Hydratgehalt nähert sich oft dem Krystallhydratgehalte; so für HCl + 2H₂O, LiCl + 2H₂O, HBr + 5H₂O, HNO₃ + 3H₂O, Na₂SO₄ + 7H₂O, Na₂CO₃ + 7H₂O, oder solchen, deren Existenz theoretisch möglich erscheint. Andererseits überschreiten die so erhaltenen Größen nicht die bei gesättigten Legg. durch die Zus. der Kryohydrate gezeichnete Grenze. — Aus (II.) folgt:

$$x = \frac{(i-1) M}{M_0} \quad (\text{Vernachlässigung von } xM_0) \quad \dots \dots \dots \text{III.)}$$

und daraus, und aus:

$$T = M(\vartheta_0 - \vartheta) = T_{\text{norm}} + x T_{\text{norm}} \frac{M_0}{M} \quad \text{durch Interpolation } t = \vartheta_0 - \vartheta$$

und

$$\begin{array}{l} T_{\text{norm}} = M t_{\text{norm}} \\ T = (M + x M_0) t_{\text{norm}} \quad \dots \dots \dots \text{IV.)} \end{array}$$

Die Molekulardepression des Hydratwassermoleküls wird so durch das Produkt aus ihrer Molekulargröße in die normale Depression 1 g wasserfreier Substanz = $\frac{18,5}{M}$ ausgedrückt.

In Anwendung auf normale Hydrate ergibt sich aus dem RAOULT'schen Gesetz:

$$t_{\text{norm}} : t_x = (M \cdot x M_o) : M \quad \dots \quad (\text{V.})$$

für $i > 1$:

$$t : t_{\text{norm}} = (M + x M_o) : M = i \quad \dots \quad (\text{VI.})$$

und aus V. und VI.:

$$t : t_{\text{norm}} = t_{\text{norm}} : t_x = i \quad \dots \quad (\text{VII.})$$

Der Polymerisationsgrad p berechnet sich nach:

$$p = \frac{x}{(i-1)} = \frac{M}{M_o},$$

d. h. dieselbe ist dem Molekulargewichte umgekehrt proportional. — Die Formel (VII.) ergibt sich auch, wenn man für die Hydrate in Leg. den gasartigen Zustand annimmt, aus:

$$M t_o = (M \cdot x \text{H}_2\text{O}) t_x = 18,5.$$

Obige Ausführungen lassen sich auch auf das Gasvolum der dissociierten Hydrate und folglich auf Abweichungen vom Gesetz des osmotischen Druckes anwenden. Auf Grund GERARD's:

$$\frac{M}{d_o} = \frac{M \cdot x \text{H}_2\text{O}}{d_x} = 22,3 L$$

kommt man zu:

$$v : v_o = v_o : v_x \quad \dots \quad (\text{VIII.})$$

und erhält so für den gasförmigen Zustand $\left(\frac{1}{d} = v\right)$ dasselbe, wie für die Leg.

(Formel VII.). — Abweichungen von RAOULT's und GERARD's Gesetzen kann demselben Faktor — Einw. des Hydratwassers zugeschrieben werden. Als Beispiel wird H_2SO_4 angeführt. — Aus RAOULT's (Ztschr. phys. Chem. 2. 489) und PICKERING's (Ber. Dtach. chem. Ges. 25. 1320) Angaben schließt Vf., daß für manche Verbb. in wss. Legg. neben dissociierten noch normale Hydrate vorhanden sind; es gehören hierzu alle Verbb., deren i (für gewisse Konzentration) = 1, bei Verd. in $i > 1$ umschlägt. So zum Beispiel: CuSO_4 , AgNO_3 , MgSO_4 , ZnSO_4 (RAOULT, l. c. 488), und die Nichtelektrolyten: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Rohrzucker, Weins. u. a. — Es wird so das Verhalten von Elektrolyten wie Nichtelektrolyten unter ein Gesetz gestellt. Vf. unterscheidet zwei Typen von Legg.: 1. normale, wo $i = 1$, die Existenz normaler Hydrate unter Umständen nachweisbar, und wo das gelöste Hydrat $M \cdot x \text{H}_2\text{O}$ für sich oder im Verein mit niederen die Depression $t_x = \frac{18,5}{M \cdot \text{H}_2\text{O}}$ giebt; 2. abnorme, die eine B. normaler Hydrate nicht zeigen, und die infolge dessen für Depression alle möglichen Größen zwischen t_x und t_{norm} ergeben, d. h. in Grenzen, in denen das dissociierende Hydrat als chem. Individuum existiert. Der Unterschied in beiden Fällen läßt sich folglich auf die relative Beständigkeit der Hydrate zurückführen.

Die Hydratation in Legg. steht mit dem Molekulargewicht in direkt proport. Verhältnis; dasselbe gilt für Kryohydrate. Da die Hydrattheorie für Legg. eine geringere Anzahl von H_2O -Mol. berechnet, als dieselben in den Kryohydraten enthalten sind (KJ und CuCl_2 ausgenommen), so hält es Vf. für möglich, daß sich letztere Größen für die Eigenschaften wss. Legg. maßgebend erweisen werden; betrachtet

man konz. Legg. Z. B. als Legg. von Salzen in Kryohydraten, und verd., als Legg. von Eis in den Kryohydraten, so ergibt sich ein ununterbrochener Übergang zwischen verschiedenen Konzentrationen, unter strenger Abgrenzung beider Gebiete; einerseits wird die Hydrationsfähigkeit, wie in der Beständigkeit der Krystallhydrate und ihrer Löslichkeit, so auch in den Eigenschaften der Kryohydrate, — und andererseits die Eigenschaften der letzteren, in denen der verdünnten Legg. ihren Ausdruck finden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 565—83. Kasan. [6/9. 1897.])

PINKUS.

A. Fock, *Über die Dissociation in gemischten Salzlösungen*. Unter teilweiser Berichtigung seiner früheren Ausführungen (Z. Krystall. 28. 337; C. 97. II. 710) erkennt der Vf. an, daß zwischen dem Verteilungssatz u. dem Massenwirkungsgesetz kein Widerspruch besteht. Vielmehr folgt nach Ansicht des Vf.'s aus beiden übereinstimmend, daß die Ausdrücke $\frac{c}{x}$ und $\sqrt{\frac{c}{x}}$ konstant seien, wo c die Konzentration eines Salzes in gesättigten Legg. von Mischkrystallen und x die Konzentration des Salzes in den Mischkrystallen ist. Das ergibt sich daraus, daß $c(1-\gamma) = k_1 c^2 \gamma^2$ ist; hier ist γ die Dissociation des Salzes, k_1 die Dissociationskonstante. Daß diese Gleichung nur gilt, wenn die Leg. nur ein Salz enthält, und daß sie in die Gleichung übergehen muß: $c_1(1-\gamma) = k_1 c_1(c_1 + c_2)\gamma^2$, wenn ein 2. gleichioniges binäres Salz von der Konzentration c_2 in der Leg. vorhanden ist, und daß dann bei konstantem $c_1 + c_2$ sich Konstanz von γ ergibt, ist vom Vf. anscheinend nicht berücksichtigt worden. Aus dem inneren Widerspruch, der sich daraus ergebe, daß gleichzeitig $\frac{c}{x}$ und $\sqrt{\frac{c}{x}}$ konstant sein sollen, folgert der Vf., daß man die Dissociation der beiden Salze nicht einander u. der Dissociation der Gesamtkonzentration gleichsetzen dürfe. Es scheint dem Vf., daß sein früheres Ergebnis, daß weder $\frac{c}{x}$, noch $\sqrt{\frac{c}{x}}$, sondern nur die Summe $\frac{c(1-\gamma)}{x} + \frac{c^2 \gamma^2}{x}$ konstant sei, ein Beweis gegen den Satz ist, daß die Dissociation einer Leg. von zwei gleichionigen Salzen gleich der Dissociation eines von beiden Salzen ist, wenn seine Konzentration gleich der Gesamtkonzentration ist. Der Vf. hält es für möglich, daß auch das Löslichkeitsgesetz von NERNST, daß auf diesem Satze beruhe, in Frage zu ziehen sei. (Z. physik. Ch. 25. 74—78. 4/2. Berlin.)

BODLÄNDER.

J. J. van Laar, *Die allgemeine Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes*. Bekanntlich besteht nur für Legg. schwach dissociierter Stoffe die theoretische Beziehung zwischen der aus der Leitfähigkeit bestimmten Dissociation u. der Konzentration (OSTWALD'sche Formel), während für stark dissocierte Stoffe sich Abweichungen von der Theorie ergeben, die durch die empirischen Formeln von RUDOLPHI u. von VAN'T HOFF zum Ausdruck gebracht sind. Der Vf. glaubt, daß thatsächlich alle Elektrolyte bei der Verdünnung sich dem OSTWALD'schen Gesetz gemäß dissociieren, daß aber der wahre Dissociationsgrad aus der Leitfähigkeit nicht zuverlässig ermittelt werde. Man kann aber den Dissociationsgrad auf anderen Wegen bestimmen, z. B. aus den Lösungswärmen. Hierfür hat der Vf. eine Formel aufgestellt, welche die Berechnung der Lösungswärmen aus dem Dissociationsgrade u. dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit gestattet. Setzt man für die Dissociationsgrade der Silbersalze von Essigs., Propions. und Isobutters. die theoretischen Dissociationswerte ein, so erhält man bessere Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Lösungswärmen, als wenn man die aus der Leitfähigkeit bestimmten Dissociationsgrade einsetzt; im letzteren Falle sind die berechneten Werte um 5% zu niedrig (vgl. GOLDSCHMIDT, nachstehendes Ref.). Auch darin erblickt der Vf. einen Beweis gegen die Verwendbarkeit der Leitfähigkeiten zur Bestimmung der Dissociation, daß nach Verss. von

COHEN (vgl. Z. physik. Ch. 25. 1) die aus der Leitfähigkeit bestimmte Dissociation der Salzs. in wss.-methylalkoh. Legg. die gleiche ist wie in wss. Legg., daß aber die Inversion von Rohrzucker durch Salzs. gleicher Konzentration in Legg., die neben W. Methylalkohol enthalten, kleiner ist als in rein wss. Legg. Die Ursache, welche die Gewinnung richtiger Dissociationswerte aus der Leitfähigkeit von Legg. stark dissociierter Stoffe hindert, erblickt der Vf. darin, daß die Temperatur der Elektrolyte zwischen den beiden Elektroden infolge der Elektrolyse höher ist, als die Temperatur der gesamten Lsg. Unter dieser Annahme ergibt sich auch rechnerisch, daß die Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Verdünnung der RUDOLPH-VAN'T HOFF'schen Formel folgt, während die wirkliche Dissociation bei allen Elektrolyten nach der OSTWALD'schen Formel stattfindet. (Z. physik. Ch. 25. 79—90. 4/2. Utrecht.)

BODLÄNDER.

Heinrich Goldschmidt, *Über die Beziehung zwischen Lösungswärme, Löslichkeit und Dissociationsgrad. Nach Versuchen von Gertrud van Maarseeven.* Für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur hat VAN'T HOFF die Formel I., VAN LAAR die Formel II. aufgestellt:

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & \text{II.} \\ \frac{d\log c}{dT} = \frac{q}{2(1 + \alpha)T^2} & \frac{d\log c}{dT} = \frac{q}{2T^2} \cdot \frac{2 - \alpha}{2} \end{array}$$

Hierin bedeutet α die Löslichkeit bei der absoluten Temperatur T , q die Lösungswärme und α den Dissociationsgrad. Zur Entscheidung zwischen beiden Formeln wurden die wasserfrei krystallisierenden Salze Silberacetat, Silberpropionat u. Silberisobutyrat, sowie die *o*-Nitrobenzoesäure auf Löslichkeit, Leitfähigkeit und Lösungswärme untersucht.

	$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{AgC}_3\text{H}_5\text{O}_2$	$\text{AgC}_4\text{H}_7\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CO}_2\text{H}$
100 g W. l. bei 20°	1,0351	0,8480	0,9986	0,6543
100 g W. l. bei 25°	1,1224	0,9059	1,0442	0,7788
100 g W. l. bei 30°	1,2132	0,9698	1,1022	0,9215
Dissociationsgrad der bei 25° gesättigten Lsg.	0,713	0,744	0,718	0,304
Molekulare Lösungswärme	—4613 Cal.	—3980 Cal.	—2860 Cal.	—7083 Cal.

Die Neutralisationswärme für ein Molekül der gel. *o*-Nitrobenzoesäure beträgt 16449 Cal., die der festen S. 9366 Cal. Für die drei Silbersalze ergibt die Berechnung des Dissociationsgrades nach Formel I. kleinere, nach Formel II. größere Werte, als die gefundenen, während sich für die Lösungswärmen nach Formel I. größere, nach Formel II. kleinere Werte ergeben, als beobachtet worden sind. Dagegen stimmen für die *o*-Nitrobenzoesäure nur die nach der Formel II. von VAN LAAR berechneten Werte angenähert mit der Erfahrung, während die nach VAN'T HOFF berechneten Werte erhebliche Abweichungen zeigen. (Z. physik. Ch. 25. 91—99. 4/2. Heidelberg.)

BODLÄNDER.

W. A. Smith, *Über die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren.* I. Auf Grund der bisherigen Unterss. an zweibasischen organischen SS. u. ihren sauren Salzen hat NOYES (Z. physik. Ch. 11. 495; C. 93. II. 149) die Schlüsse von OSTWALD durch folgende Sätze erweitert: Je näher sich am zweiwertigen Ion die Ladungen liegen, um so schwerer wird sich dieses bilden, um so geringere Tendenz wird somit das zweite H-Atom haben, sich abzuspalten und umgekehrt (OSTWALD). Die Dissociationskonstante einer zweibasischen S. ist um so größer, u. die

Dissociationskonstante ihrer sauren Salze ist um so kleiner, je näher die zwei Carboxyle einander sind (NOYES). Die Einführung neuer Gruppen in eine zweibasische S. beeinflusst die Dissociationskonstante der S. und ihres sauren Salzes in dem gleichen Sinne (NOYES). Zur Prüfung dieser Sätze wurde die vorliegende Experimentalunters. unternommen.

Für die Bestimmung der Konzentration der Wasserstoffionen konnte die elektromotorische Messung durch Wasserstoffelektroden nicht ausgeführt werden, weil ungesättigte Carbonas. durch den okkludierten Wasserstoff der Elektroden reduziert werden. Die nähere Unters. dieser Rk. behält sich der Vf. vor. Zur Bestimmung der Konzentration der Wasserstoffionen diente die *Inversion des Rohrzuckers* bei 100°. Es stellte sich heraus, daß Rohrzucker durch bloßes Erhitzen mit W. beträchtlich invertiert wird. Es gelang nicht, eine Konstante für diese ganz unregelmäßig verlaufende Inversion zu berechnen. Saures bernsteinsaures Natrium giebt eine sehr gute Konstante der Zuckerinversion, schützt also den Rohrzucker vor der Einw. des W. Die Menge des durch Erhitzen mit W. invertierten Rohrzuckers ist viel zu groß, als daß sie auf die Wasserstoffionen des W. zurückgeführt werden könnte. Die Zerstörung des Rohrzuckers durch das lange Kochen in entferntere Zersetzungsprodd. als Dextrose u. Lävulose ist aber zu klein, als daß die Inversion etwa durch die dabei entstandene Lävulina, bewirkt sein könnte. Auch Neutralsalze, wie Natriumsulfat und Kaliumchlorid, bewirken eine sehr starke unregelmäßige Inversion, Natriumoxalat invertiert schwächer, neutrales Natriumsuccinat und Natriumcarbonat invertieren gar nicht, schützen also den Zucker vor der invertierenden Wirkung des W. Die invertierende Wirkung der Neutralsalze ist um so größer, je stärker ihre S. ist. Eine Deutung dieses Verhaltens kann mit Sicherheit nicht angegeben werden.

Bei der Bestimmung der Inversionskonstanten mit ganz dissociierter Salzsäure ($v = 200-1600$) ergaben sich bessere Konstanten, wenn die von TREVOR angegebene Zeitkorrektur nicht angebracht wurde u. nur als Anfangskonzentration die Zuckermenge eingesetzt wurde, welche zurückbleibt, nachdem das Reaktionsgemisch eine gewisse Zeit im Dampfbade gestanden hatte. Bei größeren Konzentrationen von Salzs. und bei schwächeren SS. war der Quotient zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Konzentration der Wasserstoffionen weder für verschiedene SS., noch für dieselbe S. bei verschiedenen Konzentrationen genau gleich. Es ergibt sich, daß Elektrolyte auch im nichtdissociierten Zustande die Inversionsgeschwindigkeit einer S. erhöhen. Die Einw. von Neutralsalzen und von nicht dissocierten organischen SS. auf die Inversionsgeschwindigkeit starker SS. ist abhängig von der Ionisierungstendenz ihrer Anionen und steigt mit dieser. Auch für undissociierte Salze ist wie für Neutralsalze die Inversionsbeschleunigung von der Temperatur unabhängig. Die beschleunigende Wirkung der undissociierten Salze ist größer, als die der Chloride. Für die folgenden Verss. wurden die Dissociationsgrade der SS. und sauren Salze durch Division mit 16 ermittelt. Es folgt eine Diskussion der Versuchsfehler. (Wird fortgesetzt.) (Z. physik. Ch. 25. 144—77. 4/2.)

BODLÄNDER.

B. Kuriloff, Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Ammoniumnitrat u. Ammoniak. Leitet man einen Strom von trockenem Ammoniakgas über festes Ammoniumnitrat, so tritt Verflüssigung des Salzes ein. Der Dampfdruck des Ammoniaks aus der Fl. sinkt bei Entziehung von Ammoniak bei 0° kontinuierlich und bleibt bei 360 mm konstant, bis nur noch 0,14 Moleküle Ammoniak auf 1 Mol. NH_4NO_3 vorhanden sind. Bei $-10,5^\circ$ beträgt der konstante Dampfdruck 240 ccm. Der konstante Dissociationsdruck entspricht einer gesättigten Lsg. einer Ammoniakverb. in flüssigem Ammoniak. Es wurde bei Temperaturen zwischen 109,8 und -60° die Zus. der Fl. bestimmt. Die Resultate werden numerisch und durch Kurvenzeichnung mitgeteilt. Zwischen -40° und $+160^\circ$ liegt die Kurve der gesättigten Lsgg. von Ammonium-

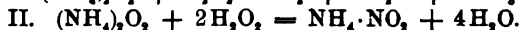
nitrat in flüssigem Ammoniak. Bei -40° verschwindet das feste Ammoniumnitrat, und an seine Stelle tritt ein *Ammoniakat* der wahrscheinlichen Formel $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Diese Verb. bleibt wahrscheinlich bis -80° beständig; dann tritt an ihre Stelle festes Ammoniak. (Z. physik. Ch. 25. 107—11. 4/2. Amsterdam.) BODL.

E. P. Perman, *Geschwindigkeit des Entweichens von Ammoniak aus wässriger Lösung*. Saugt man einen Luftstrom durch eine verd. wss. Lag. von Ammoniak mit gleichbleibender Geschwindigkeit, aber bei wechselnden Dimensionen des App., so wird die Menge des Ammoniaks in der Lag., nachdem ein Volum V Luft durchgesaugt ist, durch die Gleichung $\log. q = a - bV$ ausgedrückt; hier sind a und b Konstanten. Diese Beziehung gilt nicht für konz. Lagg. Die angewandte Lag. enthielt in den meisten Verss. 70 g Ammoniak im Liter. Die Formel gilt bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 u. 46° . Die Zahl b ist ein Maß der Geschwindigkeit des Entweichens von NH_3 unter bestimmten Bedingungen. Bei Änderung der Temperatur ändert sich b nach der Gleichung $\log. b = \alpha + \beta t$, wo α und β Konstanten sind. Durch Kombination beider Gleichungen erhält man, wenn $\log. q = a - y$ ist, $\log. y = \alpha + \log. V + \beta t$. Nach diesem Ausdruck kann man die Menge des Ammoniaks berechnen, das in einer bestimmten Lag. zurückbleibt, nachdem man den Luftstrom bestimmte Zeit hindurchgesaugt hat, wenn die Anfangskonzentration nicht zu groß war. Die Formel hat nur empirische Bedeutung. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 188. 24—25. [3/2.].) BODLÄNDER.

Joachim Sperber, *Über chemisch inaktive Elemente*. Aus seinen Anschauungen über die Schwingungen der Atome in den Molekülen (vgl. C. 96. II. 644) folgert Vf., daß inaktive Elemente Atomschwingungen besitzen, die zu den Molekularbewegungen senkrecht stehen. Solche Elemente seien der Weltäther, das Argon u. das Helium. (Naturw. Wochenschr. 13. Nr. 5. Sep. vom Vf.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

P. Melikoff und **L. Pissarjewsky**, *Ammoniumhyperoxyd*. Die in der vorläufigen Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3144; C. 98. I. 233) angedeutete Darst. von *Ammoniumhyperoxyd* führen Vff. jetzt folgendermaßen aus. Zur äther. Lag. von H_2O_2 wird auf einmal ein großer Überschuß von äther. NH_3 gegeben und dann durch eine Mischung von Chlorcalcium und Schnee abgekühlt. Entsteht eine feste, krystallinische Verb., $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (der Wassergehalt ist manchmal geringer, bis zu $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Die Verb. zerfließt bei gewöhnlicher Temperatur, dissociiert sich in NH_3 und H_2O_2 , dann beginnt eine starke Sauerstoffentw.; nebenher bildet sich wenig $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2$:



Ammoniumhyperoxyd zieht in festem Zustande CO_2 an; l. in A. unter teilweiser Dissociation, unl. in Lg. bei -30° ; ist bei -30° lange Zeit beständig. Durch Zusatz von MnO_2 findet lebhafte Entw. von O_2 statt, während BaO , nur geringe Ammoniakentw. bewirkt, aber keine Abspaltung von O_2 . Ammoniumhyperoxyd löst Überurans. zu deren Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 \cdot (\text{UO}_4)_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 152—54. 14/2. [24/1.] Odessa. Univ.) RASSOW.

Julius Thomsen, *Über die Abtrennung von Helium aus einer natürlichen Verbindung unter starker Licht- und Wärmeentwicklung*. Ein braunes, reguläres Mineral von Ivittut in Grönland, welches hauptsächlich Fluorcalcium neben Fluoriden der Cer- und Yttriumgruppe enthält, glüht, wenn man es in eine schwach glühende

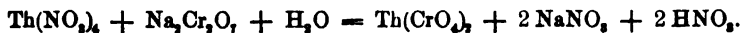
Platinschale streut, mit intensiv goldfarbenem Lichte auf. Das Glühen tritt auch im Vakuum ein und ist von keiner erheblichen Gewichtsveränderung begleitet. Ist das Mineral einmal erhitzt worden, so zeigt es die Leuchterscheinung nicht wieder. Bei Erhitzung im Vakuum entbindet das Mineral ein Gasgemenge von Helium mit einer Kohlenstoffverb. Das Helium konnte dadurch isoliert werden, daß das Mineral zusammen mit Kupferoxyd erhitzt und das CO_2 und W. absorbiert wurden. Das Gas gab an der Kathode ein starkes, fast reines Heliumspektrum, das nur Spuren von Wasserstoff aufwies. An der Anode zeigte sich das Spektrum von Stickstoff u. Kohlenstoff. Der Vf. glaubt, daß die Licht- und Wärmeerscheinung auf Spaltung einer endotherm entstandenen Heliumverb. zurückzuführen sei. Ähnliche Erscheinungen an Flußspat erfolgen ebenfalls unter Gasentw. Das Gas enthält aber kein Helium. (Z. physik. Ch. 25. 112—14. 4/2. Kopenhagen.) **BODLÄNDER.**

F. P. Armitage, *Das Atomgewicht des Bors*. Der Vf. wandte die Bestimmung des Krystallwassers für die Ermittlung des Atomgewichtes an. Die bisherigen Werte des Verhältnisses $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{10} : \text{H}_2\text{O}$ sind unzuverlässig, hauptsächlich weil das Salz beim Trocknen der Krystalle nach den üblichen Methoden etwas verwittert, u. ferner weil beim Glühen des Borax über der Gebläseflamme etwas Substanz verflüchtigt wird. Zur Trocknung der Krystalle wäscht sie der Vf. mit A. und darauf mit Ä. u. vertreibt den Ä. durch sechsstündige Aufbewahrung im Vakuum. Die Entwässerung der gewogenen Krystalle erfolgte durch einen Strom trockener Luft u. zuletzt durch Schmelzen über einer Bunsenflamme. In sechs Verss. betrug der größte Unterschied im Prozentgehalt an Krystallw. 0,413%. Das mittlere Atomgewicht beträgt 10,959, bezogen auf O = 16, welche Zahl nur um 0,006 von dem von RAMSAY und ASTON durch Dest. von Natriumdiborat mit Salzs. u. Methylalkohol erhaltenen Werte abweicht. — Es wurde auch die von RIMBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 164. 171; C. 97. I. 557. 581) empfohlene Methode der Titration von Borax mit Schwefels. und Methylorange prüft. Für das Atomgewicht des Bors ergab sich in zwei nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen der Mittelwerte 10,928. — In der Diskussion wurde hauptsächlich der Einwand erhoben, daß wegen der Dissociationsspannung aller wasserhaltigen Salze auf ihre Entwässerung keine Atomgewichtsbestimmung begründet werden dürfe. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 188. 21—24. [3/2.*])

BODLÄNDER.

Josef Loczka, *Über das Verhalten des Thalliums in sauren Lösungen gegenüber Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Arsen, Antimon und Zinn*. Thallium wird aus saurer Lsg. durch H_2S nicht gefällt. Ist jedoch Arsen, Antimon oder Zinn in Lösung, so entstehen rote Ndd., welche Thallium enthalten. Die Arsenverb. ist bereits von GUNNING beobachtet und von ADRIANUSZ studiert worden. Dieselbe hat die Zusammensetzung TlAsS_2 und kommt natürlich im krystallisierten Zustande als Lorandit am Realgar von Alchar in Macedonien vor. Diese Fällungen enthalten um so weniger Thallium, je mehr S. zugegen ist. Bei einem größeren Überschuß von S. fällt gar kein Thallium aus. Zur Reindarst. der Sulfosalze sind Verss. im Gange. (Aus Magyar Chemiai Folyóirat 3. Sep. vom Vf.) **MEYER.**

Ludwig Haber, *Beitrag zur Kenntnis einiger seltenen Erden*. Zirkonium und Thorium geben außer mit Chroms. oder Kaliumbichromat noch mit einigen organischen SS. charakteristische wl. Salze, welche Cer, Lanthan und Didym nicht geben; diese Salze sind meist basische Salze. — Durch Kochen von Thoriumnitrat mit freier Chroms. oder einem Dichromat erhält man schön krystallisierendes, in W. wl. *Thoriumchromat*, $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, nach der Gleichung:



Das Thoriumchromat ist l. in SS. Cer, Lanthan und Didym geben unter diesen

Verhältnissen keine Ndd., Zirkon dagegen ein basisches Chromat von veränderlicher Zusammensetzung. — Mit Natriumacetat geben Cer-, Lanthan- und Didymsalze keine Fällung. Thoriumsalze dagegen das Salz $(\text{HO})_2\text{Th}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$ ein *basisches Thoriumacetat*, swl. in W. Dieses Verhalten kann zur Reindarstellung von Thoriumverbb. benutzt werden. Auch Zirkon bildet ein in W. unl. basisches Acetat. Analog wird dargestellt *basisches Thoriumformiat*, $(\text{HO})_2\text{Th}(\text{HCOO})_2$, in *Zirkonformiat*. Mit Natriumformiat bilden indessen auch Cer-, Lanthan- und Didymsalze schön krystallisierende Ndd., über welche später berichtet werden soll. — Durch Weins-, Citronens- und Äpfels. werden Thoriumsalze direkt gefällt; so werden dargestellt *weinsaures Thorium*, $\text{Th}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{OH})_2$ [nach CLEVE $\text{Th}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4(\text{OH})_4$], *citronensaures Thorium*,

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \begin{array}{c} \diagup \text{COO} \\ \diagdown \text{COO} \end{array} \text{ThOH}$ und *äpfelsaures Thorium*, $\text{Th}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4(\text{OH})_4$. (Monats-

hefte f. Chemie 18. 687—99. 27/1. [8/7.* 1897]. Wien. Chem. Univ.-Lab. d. Prof. ED. LIPPMANN.) FROMM.

J. Tröger und E. Ewers, *Über die Einwirkung von Zinkhydroxyd, bezw. Kadmiumhydroxyd auf schwefelsaures Ammon.* Kadmiumsulfatlsgg., welche verhältnismäßig geringe Mengen freie H_2SO_4 enthalten, geben mit NH_3 keinen Nd. von $\text{Cd}(\text{OH})_2$, während mit NaOH starke Fällung entsteht. Neutrale Kadmiumsulfatlsgg. geben dagegen mit NH_3 Nd. von $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Die Annahme, daß das Ausbleiben eines Nd. mit NH_3 in sauren Kadmiumsulfatlsgg. durch die B. eines Doppelsalzes hervorgerufen wird, war Veranlassung zur Darstellung nachstehender Doppelverbindungen.

Schwefelsaures Zinkammonium, $\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, entsteht durch Eintragen von gut ausgewaschenem, feuchtem $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in eine wss. Lsg. von $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, bis sich nichts mehr auflöst (hierbei NH_3 -Entwicklung). Aus der filtrierten und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampften Lsg. scheidet sich das Doppelsalz aus.

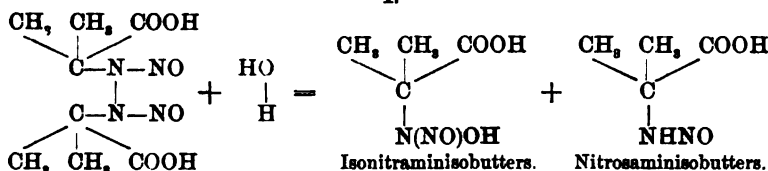
Schwefelsaures Kadmiumammonium, $\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Darst. wie oben. Beim Eintragen des $\text{Cd}(\text{OH})_2$ muß das entwickelte NH_3 durch Erwärmen verjagt werden, weil sich sonst wenig $\text{Cd}(\text{OH})_2$ auflöst. Die Krystallisation des Doppelsalzes wird durch Zusatz von etwas H_2SO_4 gefördert. (Arch. der Pharm. 235. 644—46. Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. d. techn. Hochschule.) V. SODEN.

Organische Chemie.

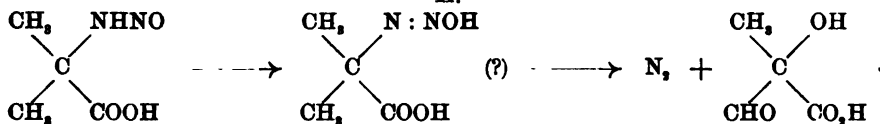
E. Ostermayer, *Zur Darstellung von absolutem Alkohol mittels Calciumcarbid.* Das von P. YVON (S. 319) vorgeschlagene Verf. hat Vf. auch schon im kleinen Maßstabe benutzt. Man gewinnt nach demselben allerdings leicht einen 100%ig. A. aus gewöhnlichem Spiritus; derselbe besitzt jedoch einen unangenehmen Geruch und Geschmack nach organischen S-Verbb., welcher schwer zu entfernen ist. (Pharm.-Ztg. 43. 99. 9/2.) V. SODEN.

M. Gomberg, *Über Isonitramin- und Nitrosoisobuttersäure.* *Hydrazoisobuttersäure*, $(\text{CH}_3)_2 : \text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{COOH}) : (\text{CH}_3)_2$, liefert mit salpetriger S. ein sehr explosives, unbeständiges *Nitrosamin*, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}(\text{COOH}) : (\text{CH}_3)_2$ (vergl. THIELE u. HEUSER, LIEBIG'S ANN. 290. 1; C. 96. I. 654), das durch Alkalien oder Salze schwacher SS. sich zers. unter Stickstoffentw. u. B. von (I.) *Isonitraminisobuttersäure*, $(\text{CH}_3)_2 : \text{C}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H}) \cdot \text{COOH}$, und *Oxyisobuttersäure*, $(\text{CH}_3)_2 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, indem die intermediär gebildete *Nitrosaminisobuttersäure*, $(\text{CH}_3)_2 : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{NO}) \cdot \text{COOH}$, sofort zerfällt in N_2 und Oxyisobutters. (II.):

I.



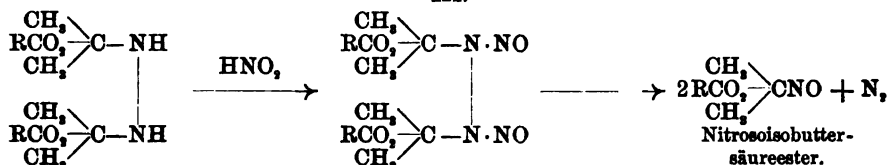
II.



Die Isonitraminisobutters. wurde als feste, krystallinische, ziemlich beständige Substanz gewonnen. Durch verd. SS. spaltet sie salpetrige S. ab und liefert *Amidoxylisobuttersäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Die Ester der *Hydrazoisobuttersäure* werden durch salpetrige S. ebenfalls in sehr explosive Nitrosamine übergeführt; diese werden unter Stickstoffentwicklung zu öligen Estern der *Nitroisobuttersäure* gespalten (III.):

III.



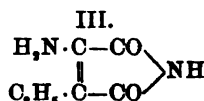
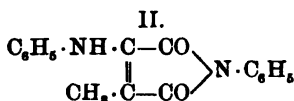
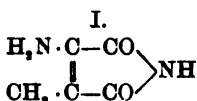
Die Nitroisobuttersäureester sind gelb, werden beim Erwärmen grün u. geben die LIEBERMANN'sche Rk. Als Nebenprod. erhält man krystallinische Verb., wahrscheinlich *Bisnitrosoverbindungen*. Die Reduktion der Nitrosoester zu Hydroxylaminen ist noch nicht gelungen.

Experimenteller Teil. *Dinitrosohydrazoisobuttersäure*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8$; B. durch Lösen von Hydrazoisobutters. in NaOH, Hinzufügen von 2 Mol. NaNO_2 und Eintragen in verd. Salzs. (1:3) unter Kühlung. Gelber, feiner Nd.; getrocknet, sehr explosives, hellgelbes, feinkrystallinisches Pulver. Gegen Mineralss. und ihre Salze ziemlich beständig; bei starker Kühlung in NaOH mit gelbgrüner Farbe l. u. durch Salzs. abscheidbar; unter Zers. und Grünfärbung l. in A., Ä. etc. Beim Übergießen mit Alkalien erfolgt Aufbrausen, und aus der angesäuerten Lsg. erhält man durch Ä. unter Zers. ein Öl, aus dem sich Krystalle von Oxyisobutters. und einer Säure, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_7 = (\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2)_2\text{O}$ (lange, weißse Nadeln aus Ä. + Lg., F. 92–93°; l. in W., A., Ä., Chlf.; giebt nicht die LIEBERMANN'sche Rk.) abscheiden. — *Isonitraminisobuttersäure*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$, gewinnt man aus dem Dinitrosamin durch Zersetzung mit Natriumphosphat oder -borat, Ausäthern und Trennung der Krystalle von Isonitraminisobutters. und Oxyisobutters. durch Auslesen oder besser durch Zerlegung des in Eiswasser suspendierten Dinitrosamins mit einer Lsg. von $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ in sehr verd. Essigs. Das Bleisalz wird in Ä. suspendiert und mit trockenem H_2S zerlegt. Große, durchsichtige, rhombische (Zirngiebel) Krystalle aus Ä.-PAe.; F. 94–95°; in den meisten Lösungsmitteln sehr veränderlich; in trockenem Zustand längere Zeit beständig. Zweibasische S. Gegen Alkalien viel beständiger als gegen SS. $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$, durchsichtige Prismen aus verd. k. Salpeters. durch Natriumacetat

gefällt. — $C_4H_6N_2O_4K$, feiner, krystallinischer Nd. aus A.-Ä. durch überschüssiges, alkoh. Kali. — $C_4H_6N_2O_4 \cdot NH_4$, aus Ä. durch trockenes NH_3 als kryst. Nd.; zuerst entsteht wahrscheinlich das neutrale Salz, das an der Luft NH_3 verliert. — $C_4H_6 \cdot N_2O_4Ag$, krystallinisch, aus der heißen Lsg. des Ammoniumsalzes durch $AgNO_3$. Liefert mit CH_3J ein Estergemisch. — *Amidoxyloisobuttersäure*, $(CH_3)_2 : C(NH \cdot OH) \cdot COOH$. Entsteht aus der vorigen beim Kochen mit Salzs. in zwei Modifikationen. GroÙe, reguläre, diamantglänzende Rhomboeder, F. 195–196°, und lange, weiÙe Prismen, die bei 260° noch nicht schmelzen; die erste geht manchmal beim Umkrystallisieren aus W. in die zweite über; unl. in k. A., Ä., Chlf., Bzl., l. in h. W. Reduziert Ag-Lsg. und FEHLING'sche Lsg. Liefert mit Bleiacetat in verd. Essigs. durch Natriumnitrit wieder die Isonitraminisobutters. (Von anderem F. die Amidoxyloisobutters. von MÜNCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 62; C. 96. I. 538.)

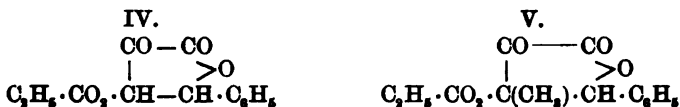
Ester der Nitrosoisobuttersäure. Wenn man 2 Mol. Natriumnitrit zu einer Lsg. von Hydrazoisobuttersäuremethylester in verd. Salzs. unter sehr starkem Umrühren hinzuffießen läÙt, wird das explosive Dinitrosamin sofort unter N_2 -Entw. gespalten unter B. von *Nitrosoisobuttersäuremethylester*, $C_4H_6NO_3 = (CH_3)_2 \cdot C(NO) \cdot CO_2CH_3$. Gelbes, in der Hitze grünes Öl, scheidet beim Stehen Krystalle eines Polymeren (a. u.) ab, läÙt sich mit Wasserdampf, aber nicht im Vakuum unzers. destillieren. Schwerer als W.; zers. bei 80–90°; unl. in SS. u. Alkalien; l. in Ä., A., Eg., Bzl. mit grüner Farbe. Reduziert Permanganat, nicht Silberlag. oder FEHLING'sche Lsg., giebt die LIEBERMANN'sche Rk. Wird in A. durch Zn-Staub bei Ggw. von etwas $CaCl_2$ zu einer Verb. reduziert, die mit alkal. Silberlag. in der Kälte reagiert (Amidoxyloisobuttersäureester?). *Polymerer Nitrosoisobuttersäuremethylester*, $(C_4H_6NO_3)_x$. B. siehe oben. Krystalle; F. 105°; giebt dieselben Rkk., wie der monomolekulare Ester, nur langsam oder in der Wärme. — *Nitrosoisobuttersäureäthylester*, $C_4H_6NO_3 \cdot C_2H_5$. B. und Verhalten wie beim Methylester. (LIEBIG's Ann. 300. 59–81. 25/1. München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) RASSOW.

Wilhelm Wislicenus und Max Kiesewetter, Über Homologe des Oxallessigesters. Die nächsten Homologen des Oxallessigesters, $C_4H_6O_4 \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \cdot CO_2C_2H_5$, der Oxalpropionsäureester, $C_4H_6O_4 \cdot C \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, u. der Oxalbuttersäureester, $C_4H_6O_4 \cdot C \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, sind bereits dargestellt worden (LIEBIG's Ann. 246. 329. 337; C. 88. 1113); auch daÙ die Methylverb. bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck glatt CO abspaltet und in Methylmalonester, $CH_3 \cdot CH(COO \cdot C_2H_5)_2$, übergeht, ist schon bekannt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 796; C. 94. I. 816).



Vff. geben jetzt an, daÙ der Oxalbuttersäureester bei der gleichen Rk. *Äthylmalonester*, $C_4H_6 \cdot CH(COO \cdot C_2H_5)_2$, liefert. — Die Einw. von NH_3 und Anilin verläuft bei den alkylierten Verb. anders, als beim Oxallessigester selbst (W. WISLICENUS, BECKH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 789; LIEBIG's Ann. 295. 339; C. 95. I. 1110; 97. I. 1016); erhitzt man Oxalpropionester mit so viel alkoh. NH_3 auf 110°, daÙ auf 1 Mol. Ester 3 Mol. NH_3 kommen, so wird eine Verb. $C_4H_6N_2O_4$ erhalten, die höchstwahrscheinlich *Amidocitrakonsäureimid* (I.) ist, ein Analogon des Anilidocitrakonsäureanils (II.) von W. WISLICENUS und K. SPIRO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 3351; C. 90. I. 316). Gelbe Kryställchen aus A.; F. 230°; unl. in W.; l. in Ä.; wandelt sich beim Kochen mit W. in ein unlösl. Öl um; giebt beim Erwärmen mit alkoh. $NaOH$ NH_3 und oxalsaures Na. — Aus Oxalbuttersäureester und NH_3 bildete sich analog *Amidoäthylmaleinsäureimid* (III.), gelbe Krystalle vom F. 204°. — Wie die

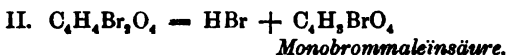
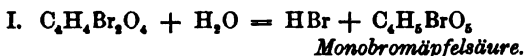
Einw. von Benzaldehyd auf den Oxalaldehydester den Ketophenylparakonsäureester (IV.) ergibt (W. WISLICIENUS, JENSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 3448; 26. 2144; C. 93. I. 77; II. 808), so führte die Kondensation von Methyloxalessigester mit dem gleichen Aldehyd zu dem homologen *Ketophenylhomoparakonsäureester* (V.), der zwar nur in

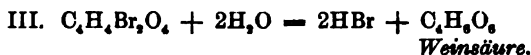


Form eines dunkel gefärbten, nicht destillierbaren Öles erhalten wurde, dessen Spaltung in CO_2 , A., $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ u. *Propionylameisensäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, beim Kochen mit verdünnter Schwefels., die angenommene Konstitutionsformel jedoch als richtig erwies.

Der *Dimethyloxalessigester* (*Oxalisobuttersäureester*), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, dessen Synthese aus Oxalester und Isobuttersäureester nicht ausführbar war (LIEBIG's Ann. 248. 339; C. 88. 1113; — Anm. Bei dieser Gelegenheit weisen Vff. darauf hin, daß, da nur der n-, nicht aber der i-Buttersäureester mit Oxalester u. Na-Äthylat reagiert, man hierauf fußend den käuflichen Isobuttersäureester leicht völlig von n-Buttersäureester befreien kann; so gereinigter *Isobuttersäureester*, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$, zeigte den Kp. 110—111°, läßt sich in geringer Menge erhalten, wenn man Oxalester mit trockenem Na-Äthylat und Propionsäureester zusammenbringt u. nach 24 Stdn. zu dem so erhaltenen Methyloxalessigester stark überschüssiges CH_3J fügt. Im Laufe mehrerer Wochen krystallisiert dann aus der Reaktionsflüssigkeit viel Na-Methyloxalessigester, mit etwas NaJ vermischt, aus; schüttelt man alsdann die äth. Lsg. mit W. und kleinen Mengen NaOH mehrmals durch, bis die Lsg. mit FeCl_3 keine Rk. mehr giebt, so hinterbleibt der Dimethyloxalessigester nach dem Abdunsten des Ä. als Öl, das unter 20—23 mm Druck bei 130—136°, unter gewöhnlichem Luftdruck bei 225—230° sd., keine FeCl_3 -Rk. giebt und bei der Dest. kein CO abspaltet. Daß dem Ester die angenommene Konstitutionsformel und nicht die eines Methyläthers des Methyloxyfumarsäureesters, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 : \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, zukommt, bewies die Säurespaltung, welche oxalsaures und isobuttersaures Na ergab. NH_3 und Anilin wirkten wie alkoh. NaOH auf den Dimethyloxalessigester ein, d. h. sie führten zu den Amidin, bezw. Aniliden der Oxals. u. Isobutters. — Beim Erwärmen von gleichen Mol. Ester und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade entsteht das Hydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, gelblich-weiße Krystalle aus A. oder Eg.; F. 90—91°; die Lsg. in konz. Schwefelsäure wird durch FeCl_3 intensiv violett gefärbt; beim Erhitzen auf 200° blieb die Verb. unverändert und ging nicht in ein Pyrazolonderivat über. — Die Darst. des Dimethyloxalessigesters beweist, daß es im Vergleich zum Acetessigester lediglich schwieriger, jedoch nicht unmöglich ist, Alkylgruppen in den Oxalessigester einzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 194—200. 14/2. [31/1.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

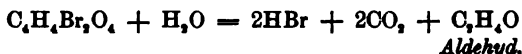
W. Lossen, *Zur Kenntnis der zweifach gebromten Bernsteinsäuren*. (3. Abhandlung.) (Vgl. LIEBIG's Ann. 272. 127; 292. 295; C. 92. II. 1067; 96. II. 957.) Nach KEKULÉ (LIEBIG's Ann. 1. Suppl. 359) kann sich die Dibrombernsteins. beim Kochen der wss. Lsg. ihrer Salze je nach der Natur der zur Zers. angewandten Base in viererlei Weise nach folgenden Gleichungen zers.:





Bei den meisten Zerss. verlaufen jedoch mehrere Rkk., so daß neben dem Hauptprod. auch noch ein nach einer der anderen Gleichungen entstandenes Nebenprod. resultiert.

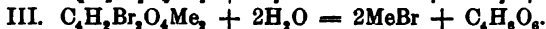
Vf. erhielt in Gemeinschaft mit seinen Schülern (SCHWARZENBERGER, REISCH, MENDTHAL u. RIEBNSAHM, s. u.) teilweise andere Resultate, so daß die KEKULÉ'schen Angaben folgendermaßen ergänzt, resp. berichtigt werden: 1. Eine von KEKULÉ nicht beobachtete Zers. der Dibrombernsteins. verläuft nach der Gleichung:



Diese Zers. trat neben der Zers. nach obigen Gleichungen II und III beim Kochen der mit Natron, Kali, Baryt oder Kalk neutralisierten Dibrombernsteins. ein. — 2. Ein wesentlicher Einfluß der Base auf den Verlauf der Zers. konnte mit Bestimmtheit nicht nachgewiesen werden. — 3. Der Betrag, in welchem die einzelnen Zerss. vor sich gehen, hängt wesentlich von der Menge des W., mit welchem das Salz gekocht wird, ab. — 4. Eine Zers. nach Gleichung I konnte Vf. nicht beobachten, und ist die Monobromäpfelsäure aus der Reihe der dargestellten Verbb. zu streichen. — 5. Die Angabe KEKULÉ's, daß das Kalksalz der beim Kochen der dibrombernsteins. Salze mit W. entstehenden Weins. stets mit 3 Mol. W. krystallisiert, ist irrig. Die S. ist stets ein Gemenge von Mesoweins. und Traubens.

Hinsichtlich der Zers. des Silbersalzes der Isodibrombernsteins. ist die Angabe KEKULÉ's, daß sich dasselbe beim Kochen mit W. genau so wie jenes der Dibrombernsteins. zers., nur bis zu einem gewissen Grade richtig, indem nämlich die Zersetzungsprod., abgesehen von der Verschiedenheit der isomeren Brommaleins. und Bromfumars., $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$, wohl wesentlich die nämlichen sind, aber das quantitative Verhältnis derselben unter sonst gleichen Bedingungen bei beiden SS. verschieden ist. Daß sowohl aus dibrombernsteins. als auch aus isodibrombernsteins. Salzen beim Kochen mit W. stets Gemenge von Traubens. und Mesoweins. entstehen, ist schon durch Verss. von SCHWARZENBERGER und RIEBNSAHM festgestellt.

I. Zersetzung neutraler Salze der zweifach gebromten Bernsteinsäuren durch Wasser von Ernst Reisch. Die Zerss. der Natrium-, Kalium-, Barium- u. Calciumsalze der Dibrombernsteins. und Isodibrombernsteins. entsprechen folgenden Gleichungen:



Die Menge der Zersetzungsprod. wurde durch eine möglichst gleichmäßige Bestimmungsmethode festgestellt. Die Verss. wurden bei Siedehitze (100-fache u. 20-fache Verd. der Lsgg. der neutralen Salze) und bei gewöhnlicher Temperatur (200- und 300-fache Verd.) ausgeführt, und ergaben sich folgende Resultate: 1. Der von KEKULÉ angenommene Einfluß der Base auf die Rk. war nicht nachweisbar. — 2. Die Isodibrombernsteins. zers. sich, wie schon bekannt, unter gleichen Bedingungen rascher als die Dibrombernsteins. — 3. Unter gleichen Umständen tritt aus der Dibrombernsteins. weniger Brom aus als aus der Isosäure. — 4. Die nach Gleichung II verlaufende Zers. findet bei der Dibrombernsteins. in geringerem Betrage statt, als bei der Isodibrombernsteins. — 5. Die erhaltene Menge an Weins. war bei 100-

facher Verd. aus der Dibrombernsteins. grösser als aus der Isodibrombernsteins., bei 20-facher Verd. dagegen aus beiden SS. beinahe gleich; ferner wurde bei beiden Verdd. aus der Isos. nahezu dieselbe Menge Weins. erhalten. — 6. Aus der Dibrombernsteins., resp. ihren neutralen Salzen, entstand bei der Zers. vorwiegend Mesoweins., u. entsprechend aus der Isodibrombernsteins. vorwiegend Traubens. — 7. Bei beiden zweifach gebromten Bernsteins. findet bei 100facher Verd. die Zers. nach Gleichung II in stärkerem und nach Gleichung I in schwächerem Masse statt, als bei 20facher Verd. Selbst durch geringe Temperaturerhöhung kann die Schnelligkeit der Zers. vermehrt werden. — 8. Auch in der Kälte zers. sich die freie oder neutralisierte Dibrombernsteins. langsamer als die isomere Verb. — 9. Bei den Salzen der Dibrombernsteins. war der Bromaustritt um so langsamer, je verdünnter die Leg. war; bei den isodibrombernsteinsäuren Salzen war dieses Verhältnis dagegen umgekehrt. — 10. Zusatz von Calciumacetat zu den Legg. der zers. Calciumsalze beschleunigte den Bromaustritt und wahrscheinlich überhaupt die Zers. — 11. Bei 200facher Verd. der Leg. tritt Brom rascher aus freier Dibrombernsteins. als aus deren Natriumsalz aus; bei der Isos. ist dagegen dieses Verhältnis umgekehrt.

In einer Schlussbemerkung erwähnt LOSSEN, daß die beim Studium der Zerlegung beider SS. gemachten Beobachtungen nicht mit der Anschauung von J. WISLICENUS übereinstimmen, daß die Dibrombernsteins. der Traubens., und die Isodibrombernsteins. der Mesoweins. entsprechen. Nach den Anschauungen von J. WISLICENUS muß das dibrombernsteinsäure Natrium entsprechend seiner bevorzugten

Konfiguration
$$\begin{array}{c} \text{NaO} \cdot \text{CO} \diagdown \\ \text{Br} \diagup \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Br} \\ \diagdown \text{COONa} \end{array} \\ \text{H} \diagdown \quad \text{H} \end{array}$$
 mit großer Leichtigkeit unter B. von CO_2

und Aldehyd zerfallen, während das isodibrombernsteinsäure Natrium nicht oder nur schwierig eine Zers. unter B. von Aldehyd erfahren kann, was jedoch mit dem Vers. nicht übereinstimmt.

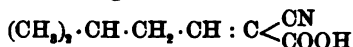
Über die sogenannte Monobromäpfelsäure von ERICH MENDTHAL. Das von KEKULÉ durch Kochen des dibrombernsteinsäuren Natriums mit W. erhaltene monobromäpfelsäure Natrium erwies sich als saures monobrommaleinsäures Natrium, $\text{C}_4\text{H}_4\text{BrO}_4\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ (lange feine Nadeln, resp. blumenkohlartige MM.), was durch einen genauen Vergleich festgestellt wurde. Das Mol. Krystallw. geht bei 100° vollständig weg. Auch die aus den Natriumsalzen dargestellten Bleisalze, $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_4\text{Pb} + 0,5\text{H}_2\text{O}$ (bräunt sich bei 130°; verkohlt bei 150°; swl. in W.), erwiesen sich als identisch. Ebenso konnte in den Mutterlaugen monobromäpfelsäures Salz nicht gefunden werden, sondern wurden hier Traubens. und Mesoweins. nachgewiesen.

Beobachtungen über saures brommaleinsäures Natrium aus Dibrombernsteinsäure von W. RIEBENSÄHM. Beim Eindampfen einer durch Kochen zers. Leg. von dibrombernsteinsäurem Natrium bis zur beginnenden Krystallisation scheiden sich halbkugelige, blumenkohlartige Aggregate von saurem brommaleinsäurem Natrium, $\text{C}_4\text{H}_4\text{BrO}_4\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ (sternartig gruppierte, derbe, prismatische Nadeln aus W.; wl. in W.; s. a. o.) aus, welche bei 100° ihr W. verlieren und aus einer stark alkoh. Leg. wieder mit einem Mol. W. auskrystallisieren. Bisher gelang es noch nicht, die wasserfreie Verb. u. jene mit einem Mol. Krystallw. nach Belieben zu erhalten. Nach der bisherigen noch nicht genauen krystallographischen Unters. stimmen die beobachteten Formen dieses Salzes mit jenen überein, welche KEKULÉ dem sauren monobromäpfelsäuren Natrium zuschreibt, niemals gelang es aber, ein Salz zu erhalten, welches bei 100° getrocknet die Zusammensetzung des letzteren gehabt hätte. (LIEBIG's Ann. 300. 1—42. 25/1. Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

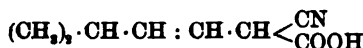
August Belohoubek, Über die Einwirkung der Amine auf Chloralhydrat (eine chemische Erklärung der Wirkungsweise des Chloralhydrats im lebenden Organismus). (Schluß von S. 558.) Im Anschluß an die in der vorhergehenden Arbeit erwähnten

Rkk. des Chloralhydrats mit Aminen erinnert Vf., daß sich auch im lebenden Organismus Amine befinden, und daß insbesondere die Alkaleszenz der Nervenfeuchtigkeit organischen Ursprungs ist. Schließlich nimmt Vf. an, daß die vermittle der Amine beobachteten Umsetzungsprodd. des Chloralhydrats, Chloroform, Isocyanide und CO die Wirkungsweise des Chloralhydrats im Organismus zu erklären vermögen. (Z. Österr. Apoth.-V. 36. 98—100. 10/2. Prag.) FROMM.

Ernst Strassmann, *Über die Einwirkung von Cyanessigsäure auf Isovaler- und Propionaldehyd.* Werden Cyanessigs. und Isovaleraldehyd in äquimolekularen Mengen im Rohre 5—6 Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht neben neutralen Kondensationsprodd. eine *Nitrils*, $C_6H_{11}NO_2$, weisse Nadeln aus Ätherlsg., F. 53°, deren Kalksals mit $2\frac{1}{2}\%$ H_2O krystallisiert. Die Verseifung der Nitrils. zur Dicarbons. mittels KOH gelingt nicht, da die Nitrils. bei dem Vers. zu NH_3 , Isovaleral und Malons. gespalten wird. Erhitzt man die Nitrils. auf 100°, so verliert sie CO_2 und verwandelt sich in das *Nitril* $C_6H_{11}N$, Kp. 80°, Kp. 175°, welches in CS_2 -Lsg. Brom addiert und das *Dibromid*, $C_6H_{11}NBr_2$, perlmutterglänzende Plättchen aus Ä.-Lg., F. 67°, bildet. Sowohl durch Verseifung mit HCl als auch durch Verseifung mittels KOH wird das Nitril, $C_6H_{11}N$, in die von ZANNER aus Isopropylparakonsäure erhaltene β - γ -*Isoheptensäure*, Kp. 216—217°, übergeführt, welche Vf. durch Überführung in das von ZANNER beschriebene Isoheptolakton identifiziert. Bei der Verseifung des Nitrils mittels KOH entsteht neben der Isoheptens. die von FITTIG und FEURER bereits beschriebene β -*Oxisoheptylsäure*, F. 63—64°. Aus der Verseifung des Nitrils zu β - γ -Isoheptens. geht wohl hervor, daß demselben die Formel $(CH_2)_4 \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CN$ eines β - γ -*Isoheptennitrils* zuzuschreiben ist; ob der Nitrils. die Formel einer α - β -ungesättigten Verbindung:



oder die einer β - γ -ungesättigten Verbindung:



zuzuteilen ist, kann noch nicht entschieden werden. — Werden Cyanessigs. und Propionaldehyd im Rohre langsam auf 85° erhitzt, so bildet sich neben großen Mengen von Methyläthylacrolein eine ungesättigte *Nitrilsäure*, $C_6H_7NO_2$, Blättchen aus Ä.-Lg., F. 64—65°, ll. in W., welcher eine der Formeln $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$

oder $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ zukommt. Auch diese Verb. zerfällt bei der Behandlung mit KOH, und zwar in NH_3 , Aldehyd und Malons., auch diese Verb. spaltet bei 100° CO_2 ab und verwandelt sich so in ein *Pentennitril*, C_5H_7N , Kp. 147 bis 150°, wl. in W., welches Brom begierig addiert. (Monatshefte f. Chemie 18. 722—35. 27/1. [18/11. 1897*.] Wien. Univ.-Lab. Prof. AD. LIEBEN.) FROMM.

Fausto Sestini, *Über die stickstoffhaltigen Verbindungen, welche die Huminsäure im Torf und im Erdreich begleiten.* Die stickstoffhaltigen Substanzen, welche den Humins. aus Torf hartnäckig anhaften, sind zuweilen als Amide angesprochen worden. Durch mehrstündiges Kochen solcher Prodd. mit 2%ig. NaOH oder mit 10%ig. HCl wird indessen nur ein geringer Teil des Stickstoffs abgespalten, woraus Vf. schließt, daß derselbe nicht oder nur zum Teil als Amidostickstoff gebunden sein könne. Die mit HCl längere Zeit gekochten SS., welche sicher des Amidostickstoffs beraubt sind, entwickeln mit salpetriger S. immer noch freien Stickstoff, was vielleicht auf die Ggw. von Amidoss. schließen läßt. Sowohl die natürlichen Huminsubstanzen aus Torf, auch nach der Reinigung durch A., als auch die künstlichen aus reinem Zucker

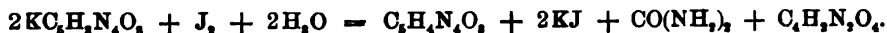
entwickeln beim Erhitzen mit HCl Furfurol und enthalten daher Pentosen. (L'Orosi 21. 1—6. Jan. [1/11. 1897.] Pisa.) FROMM.

Hugo Schiff, *Über Polyaspartsäuren. Ein Beitrag zur physiologischen Chemie.* (Gaz. chim. ital. 28. I. 49—64. — C. 97. II. 1103.) FROMM.

H. Sielaff, *Über Alkylierung der Isonitraminfettsäuren* (vergl. W. TRAUBE, S. 668.). *Methylisonitraminessigsäure*, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3$. Der *Methylester* dieser S., $\text{COOCH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3$, bildet sich aus Isonitraminessigs. Silber durch 2 Mol. CH_3J , neben einem nicht krystallisierenden gelben Öl (wird durch Alkalien und NH_3 ebenso leicht zers., wie die β -Ester der Alkylendiisonitramine). Feine Nadelchen aus A.; F. 35°; ll. in W. und den gebräuchlichen organischen Mitteln. Liefert mit konz. alkoh. Ammoniak das *Methylisonitraminessigsäureamid*, $\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3$, farblose Krystalle aus A.; F. 142°; zl. in A., Aceton und W., wl. in Ä. und Bzl., unl. in Lg. — Durch Verseifen mit Salzs. oder Alkalien gewinnt man aus dem Dimethylester die *Methylisonitraminessigsäure*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$, nicht krystallinischer Sirup; ll. in A. und W.; ziemlich beständig. Das Natriumsalz krystallisiert nicht. $\text{COOK} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3$, glänzende Blättchen; ll. in W., wl. in A. Schwer l. Salze scheinen nicht zu existieren. Durch Reduktion entsteht glatt Hydrazinoessigs. — *Äthylisonitraminessigsäure*, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; der durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ gewonnene Ester dieser Säure krystallisiert nicht, ebensowenig die durch Verseifung gewonnene freie S. $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{K}$, l. in A. und W. — *Benzylisonitraminessigsäure*, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, B. aus isonitraminessigsaurem Natrium durch Benzylchlorid. Krystallisiert; F. 135°. — *Methylisonitraminpropionsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3$; der aus Isonitraminpropionsäure entstehende Dimethylester ist ein Sirup; er liefert mit NH_3 ein *Amid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CONH}_2) \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3$, F. 150°, und bei der Verseifung ein Natriumsalz, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{Na})\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3$, ll. in W., unl. in Ä. — *Amid der Methylisonitraminbuttersäure*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3$, Krystalle aus W.; F. 126°. — Natriumsalz der *Methylisonitraminbuttersäure*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{Na})\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3$, große Oktaeder; ll. in W., wl. in Ä. — *Isonitraminbenzylessigsäuredimethylester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3$; B. aus dem Ag-Salz durch CH_3J . Krystalle; F. 82°; wl. in k. W., ll. in h. W., Ä., Aceton und Bzl. (LIEBIG's Ann. 300. 129—33. 25/1. Berlin. I. Univ.-Lab.) RASOW.

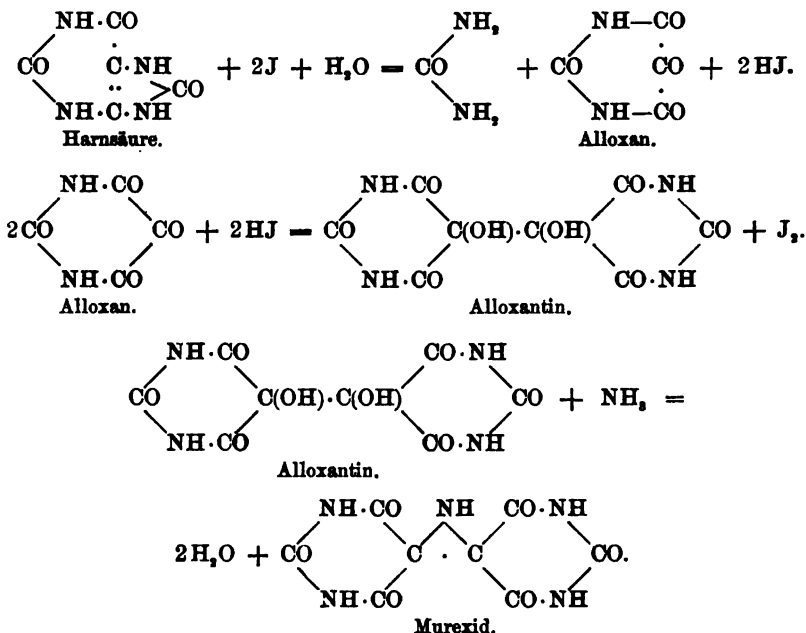
Hugo Schiff, *Über Biuret und die Biuretreaktion.* (Gaz. chim. ital. 28. I. 18—49. — C. 98. I. 375.) FROMM.

D. Vitali, *Einige Beobachtungen über die Harnsäure und über die Murexidreaktion.* Die Beobachtung, daß Jodide im Harn durch die gewöhnlichen Reagenzien (Chlor-, Brom-, Wasser, Eisenchlorid, Kaliumnitrit und verd. H_2SO_4) oft nicht nachgewiesen werden können, erklärt Vf. dadurch, daß das in Freiheit gesetzte Jod in Ggw. von W. auf gewisse Harnsubstanzen oxydierend einwirkt und so in HJ verwandelt wird. In solchen Harnen läßt sich denn in der That die Ggw. von HJ mittels Jods leicht nachweisen. Eine derjenigen Substanzen, welche durch das Jod oxydiert werden, ist nach Vf. die *Harnsäure*. Fügt man zu einer Lsg. von Kaliumurat Jod, so verschwindet dessen Farbe, es entsteht HJ u. ein geringer Nd. Dieser Nd. ist *Harnsäure*, welche durch die HJ in Freiheit gesetzt und ausgeschieden wird. Ein anderer Teil der Harns. ist hierbei zu *Alloxan* und *Harnstoff* oxydiert worden, so daß die Gesamtgleichung lautet:



Die Ggw. von HJ in der Fl. kann sowohl durch Joda., als auch noch durch die folgenden Rkk. nachgewiesen werden. Alloxan wird durch HJ zu *Alloxantin* reduziert; Harnstoff beim Eindampfen unter Abgabe von NH_3 zers. Alloxantin und

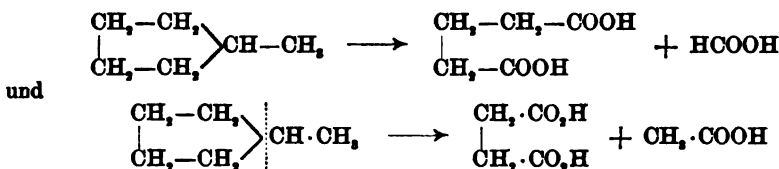
NH₃, aber geben *Ammoniumpurpurat* oder *Murexid*. Und man erhält in der That die Murexidrk. außerordentlich schön, wenn man bei gelinder Wärme eindampft. Demnach verlaufen also die Rkk. nacheinander nach den folgenden Gleichungen:



Dieselbe Reihenfolge der Rkk. kann man erreichen, wenn man statt des Jods Brom oder Joda. als Oxydationsmittel verwendet. Ebenso wirkt merkwürdigerweise Chlorwasser, obwohl in diesem Falle die HCl nicht gut als Reduktionsmittel aufgefaßt werden kann. Auch mit unterchloriger S. kann man Harns. zu Alloxan und Harnstoff oxydieren, muß aber, um beim darauffolgenden Eindampfen die Murexidreaktion zu erhalten, SO₂ als Reduktionsmittel zusetzen. Wie Harns., geben auch Hypoxanthin, Xanthin, Theobromin und Caffein bei demselben Verf. die Murexidrk. (Boll. Chim. Farm. 37. 65—70. 1/2.)

FROMM.

N. Kizner, *Über die Konstitution von Hexahydrobenzol*. Zu dem bereits mitgeteilten (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 210ff.; C. 97. II. 346; Journ. pr. Chem. 56. 364) bemerkt Vf., daß die Oxydation des Hexahydrobenzols mit roter HNO₃ nach folgenden zwei Richtungen verläuft:



(Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 584—97. [28/10. 1897.] Moskau; Journ. pr. Chem. 56. 364.)

PINKUS.

E. Flesch, *Über eine neue Synthese des Phloroglucins*. Nach einer Prioritätsreklamation gegenüber JAKOB MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2568; C. 98.

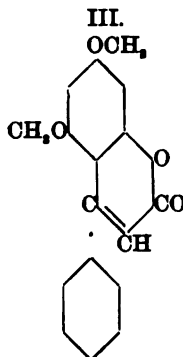
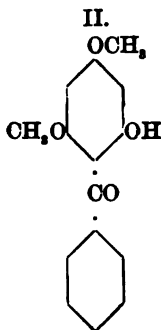
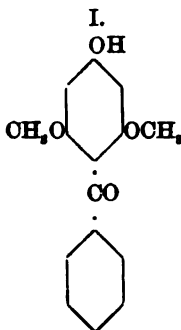
I. 44) beschreibt Vf. die folgenden Verss. Sowohl aus symm. Trinitroblz. als auch aus Pikrylchlorid erhält man durch Reduktion mit Zinn und HCl das *symmetrische Triamidobenzolchlorhydrat*, und zwar dann in besonders guter Ausbeute und sehr reinem Zustande, wenn man die betr. Legg. in einer Wasserstoffatmosphäre im partiellen Vakuum einengt. Wird dieses Salz anhaltend mit luftfreiem W. in einem schwachen Wasserstoffstrome gekocht, so zerfällt es nach der Gleichung:



in Salmiak und *Phloroglucin*. Auch das Phloroglucin gewinnt man am besten durch Eindampfen im Vakuum. Dies Verf. dürfte nach Vf. das zweckmässigste und einfachste zur Gewinnung größerer Mengen von Phloroglucin sein. Wird das symm. Triamidobenzolchlorhydrat mit Essigsäureanhydrid auf 138° erhitzt, so entwickelt sich *Acetylchlorid*, es bildet sich *Acetamid* neben nicht krystallisierenden Substanzen. Wird dagegen das Chlorhydrat mit der fünf- bis achtfachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man *Triacetyltriamidobenzol*, rhombische Blättchen aus A., F. 208°. Weiter Acetylgruppen in diese Verb. einzuführen, gelingt nicht. (Monatshefte f. Chemie 18. 755—63. 27/1. [16/12. 1897.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

FROMM.

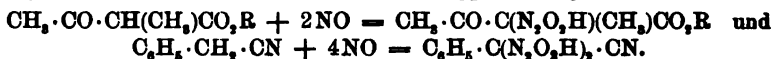
J. Pollak, *Einiges über die Äther des Phloroglucins und eine Synthese des Hydrocotins* (vgl. WEIDEL und POLLAK, Monatshefte f. Chemie 18. 347; C. 97. II. 740). Durch Einleiten von HCl-Gas in die methylalkohol. Lsg. des Phloroglucins erhält man nach WILL den *Dimethyläther des Phloroglucins*, welchen Vf. durch Dest. in vacuo (Kp., 172—175°) reinigt und so in farblosen Kryställchen aus Bzl. durch Lg., F. 36—38°, erhält. Neben dem Dimethyläther entsteht wohl in geringen Mengen der Monoäthyläther. Der Dimethyläther, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, geht durch Jodmethyl und KOH in den bereits bekannten *Trimethyläther des Phloroglucins* über und wird durch Benzoylchlorid und KOH in *Benzoylphloroglucindimethyläther*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, glänzende Nadeln aus Lg., F. 41—43°, verwandelt. Wird dieses Benzoat in Bzl.-Lsg. mit Benzoylchlorid u. Chlorzink erhitzt, so entw. sich reichlich HCl, u. man erhält *Benzoylhydrocotoin*, Blättchen aus A., F. 117—118°. Dieselbe Verb. hat HESSE aus Hydrocotoin durch Benzoylierung erhalten, hat aber dabei den F. 113° beobachtet. Vf. stellt daher diese Verb. aus Hydrocotoin dar und vermag deren F. auf 115—116° zu erhöhen. Durch Kochen mit alkoh. KOH wird das Benzoylhydrocotoin zu Benzoës. und *Hydrocotoin*, F. 93—95°, verseift. Nach dieser Synthese kann dem Hydrocotoin nur eine der Formeln I. und II. zukommen. Vf. entscheidet durch die im folgenden zu beschreibenden Rkk. für die Formel II., welche demnach dem *Hydrocotoin* zugeschrieben werden muß. Durch Behandlung des Hydrocotoins mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat entsteht nämlich neben dem bereits bekannten Acetat



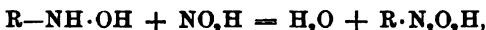
des Hydrocotoins der *Dimethyläther des m-Dioxy-β-phenylcumarins*, seidenglänzende Nadeln aus A., F. 166–167°, dessen Formel III. besonders dadurch bewiesen erscheint, daß es gelingt, diesen Dimethyläther bei der Methoxybestimmung in das von KOSTANECKI und WEBER synthetisch dargestellte *m-Dioxy-β-phenylcumarin*, F. 227–229°, überzuführen. — Der von WEIDEL und POLLAK (l. c.) dargestellte *Phloroglucinmonoäthyläther* zeigt $K_{p_{100}}$ 220–221°, wird durch Behandlung mit A. u. HCl in den bereits bekannten Phloroglucindiäthyläther durch Jodäthyl und KOH, aber nicht in den Triäthyläther, vielmehr in ein nicht getrenntes Gemenge von Pseudoäthyläthern verwandelt. Die Darst. eines Oxims des Monoäthyläther ist bisher nicht gelungen. Wird der Monoäthyläther mit Essigsäureanhydrid behandelt, so erhält man *Diacetylphloroglucinmonoäthyläther*, $(CH_3COO)_2C_6H_3OC_2H_5$, $K_{p_{100}}$ 194 bis 196°, Krystallblättchen aus Lg., F. 40–42°. Eine zu niedrige Zahl, welche Vf. bei der Acetylbestimmung dieser Verb. nach WENZEL erhält, wird durch die B. eines gelben Kondensationsprod., welches unter der wasserentziehenden Einw. der H_2SO_4 entstehen soll, erklärt. Mittels Benzoylchlorid und KOH erhält man aus Phloroglucinmonoäthyläther *Dibenzoylphloroglucinmonoäthyläther*, $(C_6H_5COO)_2C_6H_3OC_2H_5$, Blättchen aus Lg., F. 75–77°. (Monatshefte f. Chemie 18. 736–48. 27/1. [2/12.* 1897.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

G. Dañ, *Einwirkung eines Gemenges von Zink und α-Monobrompropionsäure-ester auf Benzaldehyd*. (Synthese der α-Methyl-β-phenyläthylensmilchsäure.) (Kurzes Ref. C. 97. II. 349.) Der bei der Einw. von 50 g Ester u. 31 g Benzaldehyd auf granuliertes Zn entstehende Säureester liefert, mit Barytw. verseift, die S., die beim Stehen im Exsikkator erstarrt und aus Lg. umkrystallisiert wird. — Aus der intermediären Bromzinkverb. erhält man beim Kochen mit absol. A., ebenso wie mit W., nur den Ester. — *Salze* der S.: $C_{10}H_{11}O_2Na + 2H_2O$, aus W., ll. in A. — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$, ll. in h., sl. in k. W. — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$, ll. in W., Nadeln oder Prismen. — $Zn(C_{10}H_{11}O_2)_2 + H_2O$, l. in W., Nadeln. — $Ag(C_{10}H_{11}O_2)_2$, l. in h., sl. in k. W. — *Ammonsalz*, lange, feine, leicht verfilzte Nadeln. — *Pb-Salz*, Schuppen; nach längerem Digerieren mit W., warzenförmig. — *Cu-Salz*, ll. in Ä. und A., l. in W. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 597–607. St. Wladimirs-Univ.) PINKUS.

Wilhelm Traube, *Über Synthesen stickstoffhaltiger Verbindungen mit Hilfe des Stickoxyds*. (Vgl. die früheren Mitteilungen Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1508 u. 3291; C. 94. II. 146 u. 95. I. 152; Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1785 u. 2297; C. 95. II. 481 u. 720; ferner W. TRAUBE u. LONGINESCU, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 670; C. 96. I. 899 u. W. TRAUBE u. HOFFA, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2729; C. 97. I. 57.) Aus den Unters. des Vf.'s ergibt sich, daß die Fähigkeit, mit Stickoxyd zu reagieren, ungefähr alle die Körper besitzen, die sich durch HNO_2 in Isonitrosoverb. überführen lassen; nämlich Acetessigester, Malonester und deren Monoalkylderivate, Acetbernsteinsäureester, aliphatische Nitrokörper, Ketone, die neben Carbonyl eine CH -, CH_2 - oder CH_3 -Gruppe enthalten, ferner Diketone, Phenylessigester, Benzylcyanid, Resorcin, Phloroglucin, Succinylbernsteinsäureester, Menthon, Carvon u. ähnliche Verb.; alle reagieren nur bei Ggw. eines Alkali (Natrium- oder Kaliumäthylat, in einigen Fällen auch alkoh. NaOH oder KOH). Unter geeigneten Bedingungen erfolgt die Rk. sehr schnell. Analoge Verb. verhalten sich bisweilen sehr verschieden: Benzoylacetone und Methylacetylacetone absorbieren das Gas rasch, Acetylacetone unter denselben Bedingungen fast gar nicht. Die „Stickoxydrk.“ ist eine Additionrk.; es werden zwei, in manchen Fällen vier Moleküle NO addiert, ohne daß eine Abspaltung dabei stattfindet, und unter B. der Gruppe $-N_2O_2H$, z. B.:



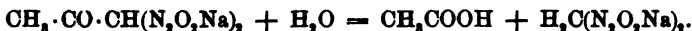
Wenn zwei $\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$ -Gruppen entstehen, treten sie stets an dasselbe Kohlenstoffatom. Die Gruppe $\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$ ist stark saurer Natur, so daß bei der Rk. Natriumsalze erhalten werden, die meist in A. unl. sind und sich daher abscheiden. Die vom Vf. gewonnenen Verbb. sind mit den *Nitraminen* nicht identisch, sondern isomer; sie werden daher *Isonitramine* genannt; dieselben Verbb. erhält man durch Einw. von HNO_3 auf β -Hydroxylamine:



ferner durch Spaltung der Bisnitrosylverbb. mit Salzs. oder Schwefels. (v. BAeyer) und durch Einw. von Hydroxylamin auf Nitroverbb. (ANGELI). Die Stammsubstanz der Isonitramine ist die untersalpetrige S. (HANTZSCH und SAUER, LIEBIG's Ann. 299. 67; C. 98. I. 241). Vf. bevorzugt als aufgelöste Formel der Gruppe $\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$ die folgende: $-\text{N}-\text{N}-\text{OH}$, zieht daneben aber auch die Formeln $-\text{N}:\text{NOOH}$,



$-\text{N}(\text{NO})\text{OH}$ und $-\text{N}(:\text{O}):\text{NOH}$ in Betracht. — Die bei der Rk. gewonnenen *Natriumsalze* sind in trockenem Zustande meist beständig; diejenigen, die eine leicht abspaltbare Gruppe ($-\text{COCH}_3$, $-\text{CO}_2\text{R}$) enthalten, werden durch Lösen in W. sehr leicht gespalten u. sind auch meist stark hygroskopisch; die $-\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$ -Gruppe wird dabei nicht verändert:

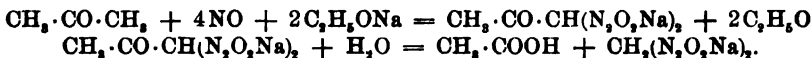


Die freien Isonitramine sind sehr labil u. nur selten krystallinisch zu gewinnen.

Acetessigester nimmt bei Ggw. von 2 Mol. Natriumäthylat 2 NO auf unter B. von *Dinatriumisonitraminacetessigester*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CNa}(\text{N}_2\text{O}_5\text{Na})\cdot\text{COOR}$. Das Salz wird durch SS. in *Isonitrosoacetessigester* umgewandelt, durch Alkalien in *Isonitraminessigsäure*, $\text{CH}_3(\text{N}_2\text{O}_5\text{Na})\cdot\text{COONa}$ (siehe Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1508 und 28. 1785). Diese S. liefert bei der Reduktion in saurer Lsg. *Aminoessigsäure*, in alkal. Lsg. *Diazo-* und *Hydrazinoessigsäure*; ähnlich verhalten sich die Homologen, die man aus substituierten Acetessigestern gewinnt (siehe Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 667. 2729). — *Ester der Isonitraminsäuren* entstehen aus den Natrium- oder rascher Silbersalzen durch Alkyljodide. Neben einem krystallinischen Isonitraminessigsäuremethylester, $\text{CH}_3(\text{N}_2\text{O}_5\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ (liefert mit NH_3 das Amid, $\text{CH}_3(\text{N}_2\text{O}_5\text{CH}_3)\cdot\text{CONH}_2$, mit Alkalien *Methylisonitraminessigsäure*, $\text{CH}_3(\text{N}_2\text{O}_5\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$), entsteht bei Verwendung des Silbersalzes ein isomerer öliges Ester, der durch Alkalien und NH_3 vollkommen zerstört wird (s. das folgende Referat). Die *Alkylisonitraminsäuren* geben keine in W. wl. Salze; das Alkyl ist an den Sauerstoff gebunden.

Durch Einw. von NO auf *Acetbernsteinsäureester*, *Cyanessigester* und *Benzoylessigester* werden Verbb. mit einer $\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$ -Gruppe gewonnen, die aber nicht zu reinigen waren. — *Primäre Nitroparaffine* addieren zwei NO zu *Nitroalkylisonitraminen*, zweibasische SS., deren Anfangsglied, $\text{CH}_3(\text{NO})\cdot\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$, sehr unbeständig ist; die Homologen geben zum Teil sehr beständige Salze. Durch Mineralss. werden sie in *Nitrolsäuren* übergeführt.

Bei den meisten *Ketonen* werden unter Aufnahme von 4 NO zwei Wasserstoffatome desselben Kohlenstoffatoms durch zwei $-\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}$ ersetzt. Die unbeständigen Natriumsalze zerfallen durch SS. sofort unter Abspaltung der CO-Gruppe in Form einer Carbons. und Entstehung von Diisonitraminen:



Sind in einfachen Ketonen dem Carbonyl ein Methen u. ein Methyl benachbart, so tritt das Stickoxyd in das Methen; bei der Nachbarschaft von Methyl u. Methin

tritt Stickoxyd in das Methyl. Die Aufnahme von 4 NO erfolgt mit größerer Energie, als die von 2 NO bei den oben erwähnten Verbb. *Dimethylacetessigester* reagiert mit 4 NO und wird zu *Methylendiisonitramin* gespalten; ebenso *Acetophenon*. Dagegen entsteht aus *Benzoylacetone* nur ein einfaches Isonitramin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(N, O, H) \cdot CO \cdot OH$, und *Acetylacetone* reagiert gar nicht. — *Benzoyloyamid* und *Phenyllessigester* geben Diisonitramine. — Die primär aus den Ketonen entstehenden Natriumsalze lassen sich nicht reinigen; man kann sie durch Bleiacetat in die unl. Bleisalze überführen. Sie zerfallen sehr leicht in die *Alkylendiisonitramine*. Von diesen ist auch das beständigste, das *Methylendiisonitramin*, nicht in festem Zustande darstellbar; es ist eine starke, zweibasische S. und giebt auch saure Salze. Sehr leicht erhält man aus den Salzen Ester, und zwar krystallinische, farblose α -Ester (gegen SS. und Alkalien sehr beständig; liefern bei der Reduktion nur Hydrazin, enthalten also das Alkyl am Sauerstoff) und gelbe, meist ölige β -Ester (gegen Alkalien sehr u. gegen W. u. SS. ziemlich unbeständig). Die freien Diisonitramine werden durch SS. unter Entw. von Stickoxyden u. B. von NH_4OH u. Aldehyden gespalten; durch Reduktion erhält man neben Aldehyden wenig Hydrazin und Diazoverbindungen (?).

Über die Einw. von NO auf *Natriummalonester* und Homologes s. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1787.

Experimenteller Teil. Darst. der Isonitramine s. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1789. Das neben NO aus Kupfer und verd. HNO_3 gebildete N_2O muß zur Beschleunigung der Rk. zeitweilig ausgetrieben werden.

Über Einw. des Stickoxyds auf Nitroparaffine. NO reagiert glatt nur bei Ggw. zweier Moleküle Natriumäthylat. Aus *Nitromethan* entsteht ein sehr explosives Natriumsalz des *Nitromethylisonitramins*; dieses selbst ist in was. Lsg. sogar bei Ggw. von Alkali leicht zers. — *Nitroäthylisonitramin*, $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot N_2O_2H$. Das Natriumsalz ist zerfließlich; die Lsg. giebt mit $CaCl_2$ keinen, mit $BaCl_2$ u. mit $Pb(OCOCH_3)_2$ einen farblosen, mit $CuSO_4$ einen grünen, mit $AgNO_3$ einen weissen, sich schnell schwärzenden Nd. Bariumsalz, $C_2H_5N_2O_4Ba$, aus dem Na-Salz durch $Ba(OH)_2$; fast unl. in W.; kann längere Zeit mit W. ohne Zers. gekocht werden; explodiert beim Erhitzen in trockenem Zustande; wird durch SS. unter Entw. von Stickstoffoxyden und B. von Äthylnitrols., F. 81° , gespalten. — *Nitropropylisonitramin*, $C_3H_7 \cdot CH(NO_2) \cdot N_2O_2H$. Das Natriumsalz, $C_3H_7N_2O_4Na + \frac{1}{2}H_2O$, ist ll. in W., aber nicht zerfließlich; Nadelchen aus W. durch A.; reagiert wie das Natriumsalz des Nitroäthylisonitramins, nur mit $CaCl_2$ erfolgt in der Hitze ein Nd. — *Nitropentylisonitramin*, $C_5H_{11} \cdot CH(NO_2) \cdot N_2O_2H$; das Natriumsalz ist zerfließlich und giebt mit Blei-, Kupfer- und Bariumsalzen unl. Ndd. $C_5H_{11}N_2O_4Ba$, wie bei der Äthylverb. gewonnen; wl. in W.; wird im trockenen Zustande von W. nicht benetzt; explodiert schwächer als die Salze der niederen Homologen.

Einwirkung des Stickoxyds auf Ketone. (Die Krystallmessungen sind von Hermann Traube.) *Methylendiisonitramin*, $H_3C(N_2O_2H)_2$, wird aus den Einwirkungsprodd. von 4 NO und 2 Mol. $NaOC_2H_5$ mit Aceton, Mesityloxyd, Methylisopropylketon, Acetophenon u. Dimethylacetessigester durch Spaltung mit Essigs. gewonnen. Bei *Aceton* ist das primäre Prod. ein gelbliches, hygroskopisches, explosives Salz; man löst es in wenig W., säuert mit Essigs. an und fällt mit A. $CH_3N_2O_4Na + H_2O$, große, wasserhelle, rhombische Krystalle aus W.; das Krystallwasser entweicht noch nicht bei 180° . Die Lsg. giebt Fällungen mit Kupfer-, Silber-, Calcium-, Barium- und Bleisalzen; die letzteren drei werden beim Stehen mit W. krystallinisch. $CH_3N_2O_4Ba + 3H_2O$ s. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1509. $CH_3N_2O_4Pb$. Alle Salze sind explosiv. — Aus den anderen oben genannten Ketonen gewinnt man das Methylendiisonitramin am besten durch das Barium- oder Bleisalz. Bei Verwendung von Dimethylacetessigester gewinnt man intermediär die wenig beständige *Methylen-*

dinitramincarbonst ure, $\text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2 \cdot \text{COOH}$; spaltet sehr leicht CO_2 ab. — Zur Darst. des Methylendiisonitramins aus Aceton kann auch alkoh. Natron- oder Kalilauge verwendet werden. Das durch letztere entstehende klebrige Kaliumsalz liefert beim Eintragen in verd. Essigs. das primäre Kaliumsalz, $\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{K}$, Krystalle aus W. durch A.; zwl. in W.; zers. sich beim Kochen der wss. Lsg. — Durch Zerlegung des Bleisalzes mit H_2S erhält man eine Lsg. des freien Methylendiisonitramins, die Verb. lie s sich in festem Zustande nicht isolieren; die Lsg. giebt mit NH_3 ein Ammoniumsalz, F. 157°. Das Anilinsalz, durch doppelte Umsetzung mit Anilinchlorhydrat gewonnen, ist charakteristisch. — α -Methylendiisonitramindimethylester, $\text{CH}_3(\text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_2)_2$. B. aus dem Ag-Salz durch CH_3J bei Ggw. von A.; die Mutterlaugen enthalten den β -Ester. Rhombisch-hemimorphe, farblose Krystalle aus A., zolllange Nadeln aus Bzl., F. 134°; swl. in  ., ll. in der Hitze, wl. in der Kälte in W., A., Bzl., Chlf. Gegen SS., Alkalien und Halogene bei 100° sehr beständig; explodiert im Reagenrohr beim Erhitzen. — β -Methylendiisonitrosamindimethylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$, Darst. aus den Mutterlaugen des α -Esters oder durch Umsetzung des Ag-Salzes mit CH_3J bei Ggw. von  .; der α -Ester bleibt ungelöst bei dem AgJ. Gelbes, eigentümlich riechendes Öl oder gelbe Blättchen aus h. W., F. 74°; ll. in  ., Bzl., A., wl. in k. W. Ist sehr zersetzlich.  ber die Rkk. der beiden Ester s. die Einleitung. — α -Di thylester, $\text{CH}_3(\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, ist dem α -Dimethylester durchaus analog (der β -Di thylester war nicht fest zu erhalten). Farblose Blättchen aus A., F. 82°; leichter l. als der Methylester. — Zers. des freien Methylendiisonitramins s. die Einleitung. Die durch Reduktion gewonnene *Diazoverbindung* wurde als Bleisalz isoliert, gab aber bei der Analyse keine konstanten Zahlen; das Salz spaltet mit SS. in der Kälte, mit W. in der Wärme Stickstoff ab.

 thylidendiisonitramin, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$. B. aus Methyläthylketon oder Diäthylketon wie die Methylenverb. Isoliert als Bleisalz, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb}$, kleine, würfelförmige Krystalle. Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz krystallisieren nicht; die Lsg. des Natriumsalzes giebt mit BaCl_2 einen flockigen, beim Erwärmen krystallin. Nd., mit CaCl_2 eine Gallerte, mit AgNO_3 eine voluminöse, farblose F llung, die sich beim Erwärmen unter Spiegelbildung zers. Die S. u. ihre Salze sind viel unbeständiger als die Methylenverb.; im übrigen ist das Verhalten analog. — *Dimethylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. Rhombische Krystalle aus A., F. 75°; ll. in h. A. u. h. W., wl. in  . und Bzl. Der in den Mutterlaugen enthaltene gelbe β -Ester wurde nicht krystallisiert gewonnen. Beide Ester reagieren wie die Methylenverb.

Propylidendiisonitramin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$. Darst. aus Dipropylketon oder besser aus Methylpropylketon durch NO wie bei den niedrigen Homologen; gleicht dem  thylidendiisonitramin. Das Bleisalz, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb}$, wird durch Überführung in das Ammoniumsalz und erneutes Ausfällen gereinigt. — *Dimethylester*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$; Darst. aus dem Ag-Salz; monokline Tafeln, F. 36°.

Benzylidendiisonitramin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$. Darst. aus Methylbenzylketon oder Phenyleessigester; hierbei entsteht intermediär ein sehr zers. Salz, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}) \cdot \text{COOR}$, das durch Alkali in wss. Lsg. A. und CO_2 abspaltet u. nach dem Ansäuern mit Calcium-, Barium-, Blei- u. Silbersalzlsgg. die wl. Salze des Diisonitramins liefert. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{Ba}$, farbloses Krystallpulver; in W. und Essigs. swl. — Durch Umsetzung des Silbersalzes mit Alkyljodiden wurden nur die farblosen α -Ester gewonnen; sie krystallisieren gut; wl. in W., ll. in h. A. und in Bzl. *Dimethylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$, rhombische, pyramidale Krystalle, F. 152°. — *Di thylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$, F. 133°. Die Ester werden von Natriumamalgam schwer angegriffen. Das Isonitramin selbst liefert bei der Reduktion Benzalazin (aus Hydrazin und Benzaldehyd) und eine Diazoverbindung (?).

Isonitraminbenzoylacetone, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Natriumbenzoylacetone reagiert mit NO langsamer, als die einfachen Ketone; man erhält nach Zusatz von

2 NaOC₂H₅, ein beständiges Natriumsalz, C₆H₅·CO·ONa(N₂O₂Na)·CO·OH₂, Krystalle aus W. durch A.; ist in jeder Beziehung dem Natriumsalz des Isonitraminacetessigesters ähnlich und wird analog durch SS. zers. zu Isonitrosobenzoylacetone.

Diisonitraminbenzyleyanid, C₆H₅C(N₂O₂H)₂·CN; s. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1797. (LIEBIG's Ann. 300. 81—128. 25/1. [22/12. 1897.] Berlin. I. Univ.-Lab.) RASOW.

A. Hantzsch, *Zur Kenntnis der sogenannten Nitramine und Isonitramine, sowie ihrer Äther*. Von den zwei Klassen Verbb. der Formel R·N₂O₂H: 1. Sogenannte Primäre Nitramine, RNH·NO₂, wahrscheinlicher R·N₂O·OH [RN:N(:O)OH oder R·N—N·OH]



und 2. sogenannte Nitrosohydroxylamine oder Isonitramine,

R·N(OH)NO oder R·N(:O):NOH oder $\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{OH} \\ \vee \\ \text{O} \end{array}$ leiten sich, indem sie beide

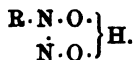
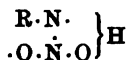
tautomer reagieren, je zwei Klassen von Äthern ab, von denen je eine (1a und 2a) bekannter Struktur: 1a. Stickstoffäther (echte sekundäre Nitramine), RN(CH₃)₂·NO₂.

1b. Sauerstoffäther, RN:N(:O)·OCH₃ oder $\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \vee \\ \text{O} \end{array}$ 2a. Sauerstoffäther

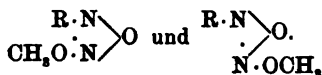
(Nitrosohydroxylaminäther), R·N(OCH₃)·NO. 2b. Sauerstoffäther, R·N(:O):NOCH₃,

oder $\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{OCH}_3 \\ \vee \\ \text{O} \end{array}$ Es steht nur fest, daß das bewegliche H-Atom bei den Nitr-

aminen mit einem N- oder einem O-Atom in Beziehung steht, bei den Isonitraminen mit zwei O-Atomen:



Vf. hat die vier Äther, die sich von den zwei isomeren Substanzen R·N₂O₂H ableiten, darzustellen versucht, um durch die Vergleichung festzustellen, ob die Äther unbekannter Struktur 1b und 2b strukturisomer im Sinne obenstehender Formeln oder stereoisomer seien:



Die Darst. der vier Äther gelang bei den Verbb. der Formel NO₂·C₆H₄·CH₃¹. N₂O₂CH₃. Beim Vergleich der zwei Isomeren NO₂·C₆H₄·CH₃·N₂O₂H und ihrer Äther 1b u. 2b ergab sich insofern eine Ähnlichkeit, als alle vier Verbb. unter fast gleichen Bedingungen fast glatt in N₂O und p-Nitrobenzylchlorid oder seine Derivate zerfallen, der Ä. 1b ist aber gegen Alkalien unbeständiger als 2b; auch gelang die Überführung der ÄÄ. in einander nicht. Die spektrochemische Unters. und die der mol. Lösungsvolumen spricht andererseits nicht für bloße Strukturisomerie. Es liegt vielleicht eine durch räumliche Verhältnisse stark beeinflusste Strukturisomerie vor; die Formel R·NH·NO₂ erscheint ausgeschlossen.

Experimentelles. *Phenylisonitraminmethylläther*, C₆H₅·N₂O·OCH₃. Es wurde bei verschiedenen Darstellungsmethoden immer nur ein und derselbe Äther, F. 36°, erhalten. Ist zum ursprünglichen Nitrosophenylhydroxylamin durch KOCH₃ bei 70—80° verseifbar. Die öligen Mutterlaugen verhalten sich wie der feste Ester.

Darstellung von p-Nitrobenzylnitramin. *Benzylurethan*, C₆H₅·CH₂·NH·CO·C₆H₅. 20 g Benzylamin, in Eiswasser suspendiert, werden mit 10 g ClCO₂C₆H₅, dann mit einer Lauge aus 8 g NaOH und wieder mit 10 g ClCO₂C₆H₅ geschüttelt. Große Blätter, aus A.; F. 48—49°. Bei der Nitrierung tritt die NO₂-Gruppe leichter in den Kern als in die Seitenkette; es entsteht durch wenig HNO₃: p-Nitrobenzyl-

methan, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; auch aus *p*-Nitrobenzylamin darstellbar; F. 118°. — *p*-Nitrobenzylnitrourethan, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Darst. 5 g Benzylurethan werden im Kältegemisch allmählich mit 12 g absoluter HNO_3 versetzt; die gelbe Lsg. mit Eiswasser verd. und nach dem Zusatz von Na_2CO_3 ausgeäthert. Die äth. Lsg. liefert mit NH_3 das Ammoniumsalz, und aus diesem entsteht durch SS. das freie *p*-Nitrobenzylnitramin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}$. Krystalle aus A. oder Bzl.; F. 116°; ll. in A. u. Essigester, wl. in Bal., swl. in W. Es ist wahrscheinlich durch etwas o- oder m-Derivat verunreinigt. Giebt mit einem Äquivalent Base normale farblose Salze, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{Na}$, Nadeln aus alk. Lsg.; die wss. Lsg. giebt mit AgNO_3 und HgCl_2 weisse, mit CuSO_4 blaugrüne mikrokryst. Fällungen. Durch überschüssiges KOH oder NaOH entstehen tiefrote Salze.

Ätherifikation des Nitrobenzylnitramins. Stickstoffäther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}_2$. B. aus dem Natriumsalz des Nitramins durch CH_3J in CH_3OH . F. 72°. Identisch mit dem Ä. aus *p*-Nitrobenzylchlorid u. Methylnitramin (FRANCOH-MONT). Scheint sich auch aus dem Nitramin mit methylalkoh. HCl zu bilden. — Sauerstoffäther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OCH}_3$. B. aus dem Ag-Salz mit CH_3J in Ä. Lange, stark lichtbrechende Nadeln aus Eg.; F. 115–116° unter Zers.; ll. in Aceton u. Essigester, wl. in den anderen Mitteln. Giebt nicht wie der β -Diazobenzolsäureester, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OCH}_3$, Farbenrkk. mit Naphtylamin oder Naphtol, ist aber gleich diesem labil. Zers. sich beim Eintragen in k. konz. H_2SO_4 und lagert sich durch äth. Salzs. bei 80° in den Stickstoffäther, F. 72°, um.

p-Nitrobenzylisonitramin; Darst. nach BEHREND; das Nitrobenzylisonitrobenzylalldoxim wurde aber durch rauchende Salzs. gespalten. — Ätherifikation des Isonitramins. Beim Erwärmen des Ag-Salzes mit CH_3J in Ä. entstehen beide ÄÄ.; der echte Nitrosoäther aber in sehr geringer Menge. Nitrobenzylnitramin-

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OCH}_3 (= \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{OCH}_3 ?)$.
methyläther,
 $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
 Schöne

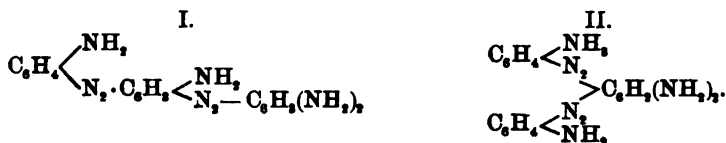
Nadeln aus A.; F. 145–145°. — Nitrobenzylnitrosohydroxylaminmethyläther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{OCH}_3$. Darst.: krystallisiert in geringer Menge aus den Mutterlaugen des vorigen, wird auch aus dem Hydroxylaminäther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OCH}_3$, durch N_2O_5 gewonnen. F. 26°; giebt die Nitrosork.

Spaltung der Isomeren durch Schwefelsäure. (Vers. von W. Hilland). *p*-Nitrobenzylinitramin verkohlt durch konz. H_2SO_4 , wird aber durch S. von 90% klar gelöst unter Entw. von N_2O und B. von *p*-Nitrobenzylalkohol und dessen Sulfosäure (isoliert als krystallinisches hellgelbes Ba-Salz, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{OH}) \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$); diese spaltet sich schon beim Eindampfen der wss. Lsg. unter B. des A. *p*-Nitrobenzylisonitramin erleidet dieselbe Zers. durch konz. Schwefels. ohne Verkohlung. Ebenso die beiden Äther unbekannter Konstitution (1b und 2b.) Benzylisonitramin und seine beiden ÄÄ. verkohlen bei dieser Rk. Alle diese Verbb. reagieren nicht mit Anilin oder Dimethylamin, geben auch keine Additionsprodd. mit Benzolsulfins. Nitrobenzylnitraminmethyläther (1b) wird durch alkoh. Kali oder NH_3 schon in der Kälte in N_2O u. Nitrobenzylalkohol gespalten; Nitrobenzylisonitraminmethyläther (2b, F. 145–146°) giebt eine tief violette Lsg. und keine glatten Spaltungsprodd.

Physikalischer Vergleich der isomeren Äther. A. Molekularrefraktion. Die Zahlenergebnisse siehe BRÜHL, Z. physik. Ch. 22. 400–3; Vf. protestiert gegen eine Anzahl von BRÜHL mit in Betracht gezogene Formeln. Alle vier ÄÄ. sind isospektisch, das spricht gegen Sättigungs- u. für Stellungs- oder Stereoisomerie. Danach müßte für die ÄÄ. 1b u. 2b Stereoisomerie angenommen werden; dagegen spricht: B. das molekulare Lösungsvolum (J. TRAUBE und SAUER), das für gerade diese ÄÄ. am ersten eine Stellungsisomerie erwarten läßt. Andererseits sind

die Lösungsvolumne des freien Nitramins und Isonitramins fast identisch. Eine endgültige Entscheidung steht noch aus. — Der chemische Teil ist mit bearbeitet von H. Ley. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 177—87. 14/2. [28/1.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.)
RASSOW.

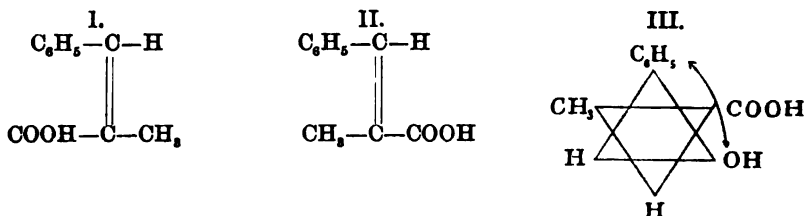
K. Eiermann, *Über Disazoverbindungen aus m-Phenylendiamin*. Bismarckbraun enthält nach TÄUBER und WALCHER als wesentlichen Bestandteil m-Phenylendiazom-phenylendiamin (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 211 u. 2899; C. 97. II. 850 u. 98. I. 246). Den Konstitutionsbeweis für diese Verb. bringt Vf. indirekt dadurch, daß die folgenden zwei Verbb. der Formel $C_{18}H_{18}N_8$ mit dem wesentlichen Bestandteil des Bismarckbrauns nicht identisch sind:



Synthese des *m-Amidophenylazo[m-amidophenylazo-m-phenylendiamins]* (I.). Diacetyltri-amidoazobenzol, $C_{18}H_{18}N_8O_2 = \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 (\text{NH}_2) \cdot \text{NHCOCH}_3$. B. durch Kuppelung des diazotierten Monoacetyl-m-phenylendiamins mit Monoacetyl-m-phenylendiamin. Krystallinische, goldgelbe Flocken, aus A. + Phenol durch PAe. gefällt; F. 229—230°; l. in A. und Phenol, unl. in Bzl., Ä., PAe. Giebt bei der Verseifung Triamidoazobenzol und bei guter Kühlung diazotiert und mit m-Phenylendiamin gekuppelt, eine Diazoverb. als kaffeebrauner Nd., welchen 2% ig. Salzs. spaltet unter Bild. von *m-Amidophenylazo-[m-amidophenylazo-m-phenylendiamin]*, $(C_{18}H_{18}N_8)_2 + (C_6H_5)_2$; schöne, rote, glänzende Krystalle aus Bzl.; F. ca. 134°; nimmt kein Krystallphenol, sondern nur Benzol auf.

Synthese des *[Di-m-phenylazo]-m-phenylenyldiamins* (II.). Die diazotierte Lsg. von 2 Mol. Monoacetyl-m-phenylendiamin liefert beim Kuppeln mit 1 Mol. m-Phenylendiamin bei Ggw. von viel Sodalsg. einen braunen Nd. Nach Abspalten der Acetylgruppen durch Salzs. von 2% resultiert ein Farbstoffgemisch, das an Bzl. zuerst Triamidoazobenzol, dann das gesuchte *[Di-m-phenylazo]-m-phenylenyldiamin* abgibt, $C_{18}H_{18}N_8 + C_6H_5$, rötlichgelbe Krystalle aus Benzol durch PAe.; sintert bei 60°, F. 116—118°. Liefert keine phenolhaltigen Krystalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 188—91. 14/2. [31/1.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.)
RASSOW.

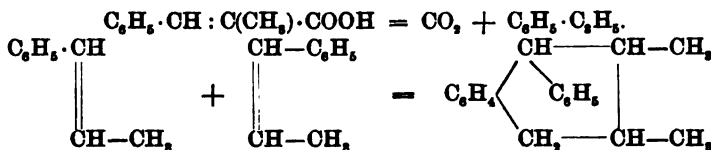
G. Dain, *Eine neue Darstellungsweise der α-Methylmimmsäure* (kurzes Referat C. 97. II. 348) aus α-Methyl-β-phenyläthylensmilchsäure. Letztere wird mit der doppelt-molekularen M. Acetylchlorid oder Acetanhydrid 12—20 Stdn. auf 100—180° erhitzt.



Salze: $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7)_2 \cdot \text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$, feine Nadeln; ll. in h., sl. in k. W — $\text{AgC}_{10}\text{H}_9\text{O}_7$, federartig verwachsene Nadeln. — Ba-Salz, kleine Prismen. — Aus den Salzen ausgeschieden, ergibt sie nach Verdunsten des äth. Auszugs das in monoklinen Prismen krystallisierende Stereoisomere, F. 81—82° (Formel I.). Dieses geht beim Umkrystallisieren aus Lg. teilweise in das in langen, biegsamen Nadeln krystallisierende Isomere,

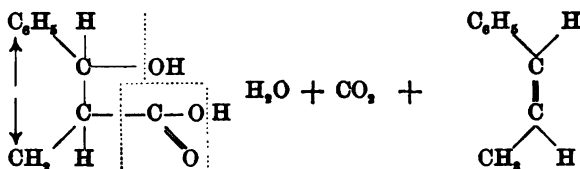
F. 74°, über; letzteres ist die beständigeere Modifikation; man erhält sie auch beim Destillieren der Methylzimmtsäure (Formel II.).

Einw. von konz. H_2SO_4 (6 Stunden auf 120°) führt zur B. von Allylbenzol, unter danebengehender B. von Metronol:

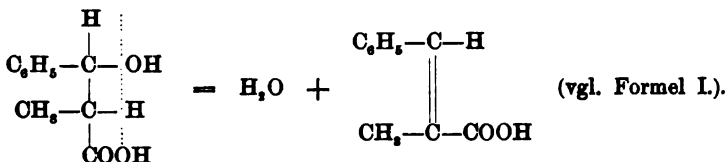


Das Verhalten der Oxyssäure bei Dehydratation in wss., resp. alkoh. Lsg. wird durch folgende Schemen gedeutet (vergl. BISCHOFF):

Wasserentziehung durch H_2SO_4 :



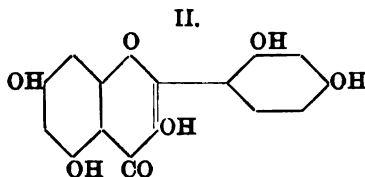
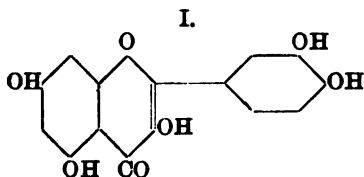
Wasserentziehung durch $CH_3 \cdot CO \cdot Cl$ oder $(CH_3CO)_2O$:



Dieses Verhalten sucht Vf. durch die dynamische Formel III. zu erklären. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 607—14. St. Wladimir-Univ.) PINKUS.

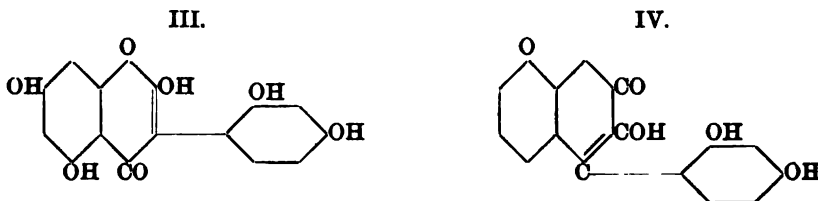
Angelo Angeli, Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim. (Gaz. chim. ital. 28. 11—18. — C. 97. II. 490.) FROMM.

J. Herzig, Über das Morin und die Konstitution der Flavon- und Flavonolderivate. Durch W. G. PERKIN ist die Formel $C_{15}H_{10}O$ für das Morin wahrscheinlich gemacht worden. PERKIN hat dem Morin die Formel II. zuerteilt, welche der Formel I. des Quercetins analog gebaut ist, und somit das Morin in die Reihe der Flavonolderivate gestellt. Vf. wendet hiergegen ein, daß die B. von Glykols. nicht nur bei der Spaltung des Morins nicht nachgewiesen sei, sondern auch, daß Morin und die Flavonolderivate in manchen Punkten ihres Verhaltens Unterschiede zeigen.



So kann das Morin im Gegensatz zu den anderen Flavonolderivaten rein weiß erhalten, so liefert das Morin kein krystallisierendes Acetylderivat, so bildet das Morin ein Tetrabromid, während die Flavonole Dibromide bilden, endlich ist die Entstehung

des Äthyltetrabrommorins aus Morin und Brom in alkoh. Leg. ohne jede Analogie bei den Flavonolen. Vf. glaubt daher darauf aufmerksam machen zu müssen, daß dem Morin auch andere Formeln, z. B. die Formeln III. u. IV., zukommen können. In der Folge bespricht Vf. die zwischen v. KOSTANECKI und FRIEDLÄNDER entstandene Diskussion über die Konstitution der Flavonderivate u. macht darauf aufmerksam, daß auch CIAMICIAN und SILBER aus dem m-Dioxyphenylcumarin, also aus einer den Flavonen isomeren Substanz bei der Spaltung Acetophenon erhalten hatten. — In der Voraussetzung, daß dem Äthyltetrabrommorin von BENEDIKT und HAZURA nicht die ihm von jenen Vff. zugeschriebene Konstitution zukomme, unternimmt Vf. von neuem die Unters. dieser Verb. Man erhält dieselbe leicht durch Eintropfen von Brom in eine alkoh. Leg. des Morins. Wie schon PERKIN gefunden hat, ist das Äthyltetrabrommorin in der That der Äthyläther des Tetrabrommorins.



Dieser Äthyläther wird durch HCl zu Tetrabrommorin, F. 258°, verseift, dasselbe Tetrabrommorin, F. 258° erhält man durch Einw. von Brom auf Morin in Eg.-Leg. Das Tetrabrommorin liefert eine bei 192—194° schm. Acetylverb., welche durch H_2SO_4 zu Tetrabrommorin zurückverseift werden kann. Wird das Äthyltetrabrommorin statt mit HCl mit HJ zerlegt, so entsteht statt des Tetrabrommorins, F. 258°, eine Verb., F. 285°, welche Vf. mit Morin identifiziert. Das Äthyltetrabrommorin krystallisiert mit $4H_2O$ und verliert davon im Vakuum oder bei 100° nur $2H_2O$. Um zu erfahren, ob diese $2H_2O$ addiert sind, acetyliert Vf. das Äthyltetrabrommorin mittels Essigsäureanhydrid erhält indessen dabei nur ein Tetracetyläthyltetrabrommorin, $C_{18}H_{18}Br_4O_8(OC_2H_5O)_4OC_2H_5 \cdot 2H_2O$, F. 116—120°. Die Entstehung des Äthyltetrabrommorins aus Morin, A. und Brom kann nicht durch die B. von HBr erklärt werden; weder Morin, noch Tetrabrommorin werden durch alkoh. HCl oder HBr äthyliert. (Monatshefte für Chemie 18. 700—13. 27/1. [18/11. 1897.]) Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

FROMM.

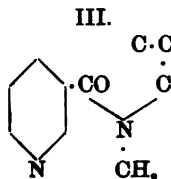
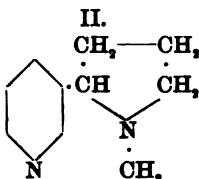
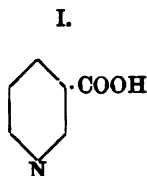
R. Boehm, *Über Curare und Curarealkaloide*. (Arch. der Pharm. 235. 660—84. 31/1. — C. 95. II. 1084 u. 97. II. 1078.)

v. SODEN.

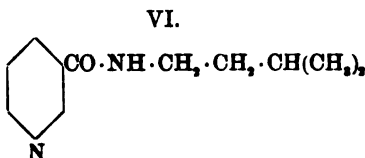
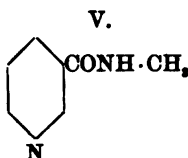
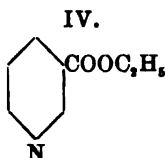
Ed. Schär, *Neue Ergebnisse aus Java über die Verbreitung der Alkaloide in der Cinchonapflanze*. Vf. veröffentlicht einen Bericht von J. P. Lotsy an die holländische Regierung aus dem botanischen Laboratorium in Tirtasari auf Java vom 1. Juli 1897, welcher eine eingehende botanische Unters. über obigen Titel enthält, und deren wesentliche Ergebnisse folgende sind: 1. Das Alkaloid findet sich nicht in den Siebröhren, sondern stets in lebenden Parenchymzellen oder in Zellen, die nur wenig vom Parenchym abweichen. Es tritt auch in grünen Zellen auf. Zellen, welche Oxale führen, enthalten kein Alkaloid. — 2. In jungen Pflanzenorganen, wie Blattstielen, Blattparenchym ist das Alkaloid im Zellsaft gelöst. In älteren Organen, wie in der sekundären Rinde, ist es im festen, amorphen Zustande in der Zelle. — 3. Das Alkaloid tritt oft als Tannat auf. — 4. Sehr aktive Organe, wie Cambium und die äußerste Stelle des Vegetationspunktes, führen gewöhnlich kein Alkaloid. Dicht bei diesen Tätigkeitszentren wird es jedoch reichlich angetroffen. — 5. In der Nachbarschaft des Stammvegetationspunktes findet sich viel mehr Alkaloid, als in der

Nähe des Wurzelvegetationspunktes. (Arch. der Pharm. 235. 647—60. 31/1. [18/11. 1897.] Straßburg. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

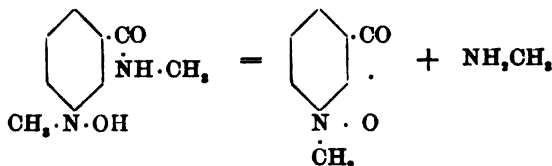
Amé Pictet und G. Sussdorff, *Über einige Derivate der Nikotinsäure*. Die *Nikotinsäure* I. entsteht bekanntlich durch Oxydation des *Nikotins*, welchem nach der Hypothese von PINNER die Formel II. zukommen soll. Die Möglichkeit, daß ein Säureamid der Nikotins., welchem die in dem Schema III. gegebene Gruppierung zukäme, zur Synthese des Nikotins oder der eines seiner Derivate führen könne,



veranlaßt Vff. zu der vorliegenden Arbeit: Die Nikotins. selbst wurde aus dem Nikotin in einer Ausbeute von 82% gewonnen, indem 10 g Nikotin gel. in 100 ccm W. und 20 g konz. HNO₃ in 250 g konz. HNO₃ gegossen und auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Entw. roter Dämpfe erhitzt werden. Man destilliert hierauf zunächst direkt und dampft dann auf dem Wasserbade zur Trockene ein, um so *Nikotinsäurenitrat*, farblose Prismen aus A., F. 185°, zu erhalten, welches sowohl durch direkte Dest., als auch durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid als auch über die Kupferverbb. in Nikotins. I., weiße Nadeln, F. 229°, verwandelt werden kann. Durch

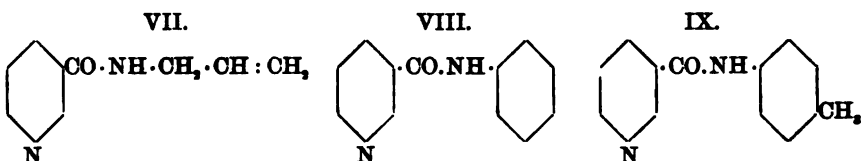


Behandlung mit A. und HCl erhält man aus der Nikotins. den *Nikotinsäureäthylester*, IV., Kp₇₄₄. 220—221°, dessen Nitrat bei 185°, und dessen Chlorhydrat bei 126 bis 127° schm. Durch Behandlung dieses Esters mit Aminen der Fettreihe werden die folgenden substituierten Säureamide erhalten. *Methylnikotamid*, V., lange Nadeln aus Chlf.-Lsg., F. 104—105°, wird durch Jodmethyl in *Methylnikotamidjodmethylat*, C₇H₁₂N₂O·CH₃J, Nadeln, F. 174°, verwandelt, letzteres durch AgNO₃ in das entsprechende Methylnitrat, Prismen aus A.-Ä., F. 155—156°, übergeführt. Wird das Methylnikotamidjodmethylat mit Silberoxyd behandelt, so entsteht eine wss. Lsg. des Methylhydrats, welches sich beim Eindampfen nach der Gleichung:

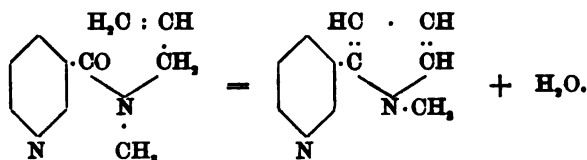


in Methylamin und das auf anderen Wegen bereits gewonnene *Trigonellin* zers. Wie das Methylnitrat, V., werden gewonnen *Amylnikotamid*, VI., Kp₂. 191—193°, II. in Ä., und *Allylnikotamid*, VII., welches durch Dest. (Kp₂. 186—189°, und Kp. 315 bis 316°) nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Wird Nikotins. erst mit PCl₅ in ihr Chlorid verwandelt, dann aus dem Rohprod. POCl₃ durch Erhitzen ver-

trieben und der Rückstand mit einem aromatischen Amin behandelt, so entstehen die Chlorhydrate aromatisch substituierter Säureamide, welche durch Na_2CO_3 in die Amide selbst übergeführt werden: so werden erhalten *Nikotamid*, VIII., Nadeln aus



W., enthaltend $2\text{H}_2\text{O}$, F. 85° , wasserfreie Nadeln aus Lg.-Bzl. oder Lg.-Chlf., F. 132° und *Nikot-p-toluidid*, IX., wasserfreie Nadeln aus W., F. 150° . Ein Methylallylnikotamid könnte durch einfache Wasserentziehung nach der folgenden Gleichung in Nikotyrin übergeführt werden.



Die Methylierung des oben beschriebenen Allylnikotamids gelingt nicht, dagegen kann aus Kaliummethylnikotamid und Allyljodid ein *Methylallylnikotamid* in Gestalt einer dicken Fl. gewonnen werden; dieser Verb. W. zu entziehen, ist bisher noch nicht gelungen, ebenso wenig gelang es, aus Methylnikotamid und Allylalkohol bei $160-170^\circ$ Nikotyrin zu erhalten. Diese Verss. werden fortgesetzt. *Piperidinnikotat*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{N} \cdot \text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$, bildet farblose, lange Nadeln, F. 122° . (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 5. 113—28. Februar.) FROMM.

Francesco Rolla, *Über das Caffeinnatriumbenzoat, welches hypodermisch verwendet wird.* Bei der Vereinigung von Legg. von Natriumbenzoat und Caffeïn fällt zuweilen das Caffeinnatriumbenzoat aus, sobald die Lsg. kalt wird. Vf. beobachtet, daß diese Unzuträglichkeit stets dann eintritt, wenn das Natriumbenzoat durch Soda verunreinigt ist, und schlägt daher vor, entweder das Natriumbenzoat zu reinigen oder der h. Lsg. einige Zentigramme freie Benzoës. zuzufügen. (Boll. Chim. Farm. 37. 100—1. 15/2. [1/2.] Alessandria.) FROMM.

E. Merck, *Über Pilocarpidin.* In der Litteratur existieren über diese Verb. widersprechende Angaben. Vf. versteht unter Pilocarpidin das von ihm in den Jaborandiblättern entdeckte Alkaloid $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Dasselbe ist durchaus verschieden von dem durch Umwandlung des *Pilocarpins* von HARDY und CALMELS, wie auch von PETIT u. POLONOWSKY (J. Pharm. Chim. [6] 6. 8; C. 97. II. 362) gewonnenen sogen. Pilocarpidin. Diese Umwandlung (wie auch die Rückverwandlung in Pilocarpin) ist dem Vf. nicht gelungen. Das Pilocarpidin der französischen Forscher ist nur ein durch chemische Einflüsse mehr oder weniger verändertes Pilocarpin und keine neue Verb. Wenn man nach PETIT und POLONOWSKY salzsaures Pilocarpin auf 200° erhitzt, so verringert sich wohl die optische Drehung, die Zus. des Salzes bleibt jedoch im wesentlichen die gleiche. Daß sich hierbei kein salzs. Pilocarpidin bildet, geht schon daraus hervor, daß letzteres beim Erhitzen auf 200° in eine andere Verb. von geringerem optischen Drehungsvermögen übergeht, deren Platinsalz bei $184-185^\circ$ schm. und wasserfrei ist (Platingehalt wie bei salzs. Pilocarpidin). Aus der Mutterlauge dieses Platinsalzes wurde ein anderes mit $2\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Ebensowenig konnte Pilocarpin mit rauchender HCl oder durch Kochen in schwach saurem Lag. oder durch Kochen mit W. in Pilocarpidin, wie HARDY und CALMELS angeben, umgewandelt werden. In allen diesen Fällen bleibt Pilocarpin, abgesehen von einer Verringerung der Drehung, im wesentlichen unverändert. Die von HARDY und CALMELS beim Kochen von Pilocarpin mit W. beobachtete Abspaltung von CH_3OH , ferner die Entstehung von Trimethylamin und α -Pyridyl- β -milchsäure konnte nicht bestätigt werden. (MERCK's Jahresbericht 1897. Januar.)
V. SODEN.

A. Pinner, *Die Chemie der Atropinalkaloide*. Vf. giebt eine Geschichte der Atropinalkaloide, bespricht die neueren Arbeiten von LADENBURG, MERLING, HESSE, MERCK und E. SCHMIDT und kommt zu folgenden Schlüssen: In den verschiedenen Solanaceen aus den Gattungen Atropa, Hyoscyamus, Datura, Mandragora, Solanum, Anisodus sind mindestens zwei Alkaloide enthalten, von denen das eine die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, das andere $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (Oxydationsprod. des ersteren?) hat. Das erste, *Hyoscyamin*, wird durch Alkalien leicht in das isomere *Atropin* verwandelt, welches vielleicht in geringer Menge auch in den Pflanzen vorkommt, vielleicht immer erst sekundär gebildet wird. Das zweite, das *Hyoscin* (Scopolamin) erleidet durch Alkalien eine ähnliche Umwandlung zu *inakt. Scopolamin* (Atroscin). Hyoscyamin und Atropin können W. abspalten zu *Apoatropin* (Atropamin), $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3$, das sich wieder in das isomere *Belladonnin* umlagert. — Im käuflichen Hyoscyamin ist immer Atropin; im Scopolamin (Hyoscyamin) ist i-Hyoscin (Atroscin), daneben auch ein wenig Hyoscyamin und Atropin; im Duboisin ist Hyoscyamin, Hyoscin u. a. — Durch Hydrolyse zerfallen die Alkaloide in *Tropas.*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$ u. *Tropin*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ (aus Atropin), bzw. *Oscin* (Scopolin), $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (aus Hyoscin-Scopolamin), aus denen z. T. die Alkaloide wieder regeneriert werden können. Zugleich ermöglicht dieser Aufbau die Synthese künstlicher Alkaloide durch Verwendung der Tropas. ähnlichen SS. (*Homatropin*). (Centr. prakt. Augenheilk. 20. 1–9; Apoth.-Ztg. 13. 93–94. 9/2.)
RASSOW.

H. Beckurts und J. Tröger, *Angosturarindenöl*. (Forts. von Seite 513). Bei Behandlung des rohen Öles mit starker Eisessig-HBr (zehnfache Menge) tritt eine rotviolette Färbung auf, und nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle der HBr-Verb. des *links-Sesquiterpens* (links-Galipen?) ab, welche durch Waschen mit Eg. und k. A. fast rein weiß werden (F. 123°). Dieses Hydrobromid spaltet beim Erhitzen mit Anilin das stark linksdrehende Sesquiterpen, Kp. 265°, ab, welches große Ähnlichkeit mit dem Cadinen hat und mit Eisessig-HBr rasch zu einem weißen Krystallbrei des Hydrobromids erstarrt. — Das rohe Angosturaöl giebt mit Eisessig-HCl ein entsprechendes Chlorhydrat, F. 114°. Die Darst. eines Jodhydrats gelang nicht. (Arch. der Pharm. 235. 641–43. 31/1. Braunschweig. Lab. der techn. Hochschule.)
V. SODEN.

J. Hering u. F. Schiff, *Studien über die Bestandteile des Guajakharzes*. (I. Abhandlung.) Wie Vf. jüngst (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 378; C. 97. I. 659) bereits angekündigt haben, ist zwischen den Angaben DOEBNER's, welcher (Arch. de Pharm. 234. 593; C. 97. I. 167) aus der Guajakharz. eine Monobenzoylverb. erhalten haben will, und den Resultaten der Vf., welche eine Diacetylverb. dieser S. dargestellt haben, ein gewisser Widerspruch entstanden. Dieser Widerspruch wird durch die vorliegende Arbeit gelöst. Die Guajakharz. erhält man am besten dadurch rein, daß man das gepulverte Harz erst mit h. Natriumdicarbonatlsg. behandelt, dann zweimal mit W. umschmilzt, hierauf gepulvert mit Ä. extrahiert, den Ätherrückstand in h. Bzl. 1., vom ungelösten abfiltriert, die Lsg. mit viel PAe. fällt, abermals filtriert und den Rückstand der Bzl.-PAe.-Lsg. in A. gelöst mit alkoh. KOH versetzt. So erhält man aus 1 kg Harz 60 g reines Kalisalz. Die reine S. mit Essigsäureanhydrid

und Natriumacetat in *Diacetylguajakharzsäure*, F. 108—110° verwandelt, welche im reinen Zustande geruchlos ist, und deren Formel $C_{15}H_{18}(OCH_3)_2(OC_2H_5O)_2$ durch Analyse, Methoxyl- und Acetylbestimmungen, sowie durch eine Molekulargewichtsbestimmung festgelegt wird. Auch die von DOEBNER als Benzoylguajakharza. angesprochene Verb., F. 132—135°, erweist sich nach den Analysen der Vff. als eine *Dibenzoylguajakharzsäure*, wodurch der Widerspruch mit den Angaben DOEBNER's gelöst erscheint. — Ob durch die Dest. ganz reiner Guajakharzsäure Guajol entsteht, scheint noch zweifelhaft. — Sowohl durch HCl bei 140°, als auch besser durch sd. konz. HJ wird Guajakharza. in *Norguajakharzsäure*, $C_{15}H_{22}O_6$, weisse Nadeln aus A., F. 185°, verwandelt, welche durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in *Tetracetylnorguajakharzsäure*, $C_{15}H_{18}(OC_2H_5O)_4$, weisse Nadeln aus A., F. 100—102°, übergeführt wird. Hierdurch ist die Funktion aller vier Sauerstoffatome der Guajakharza. aufgeklärt. (Monatshefte f. Chemie 18. 714—21. 27/1. [18/11. 1897.]*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

FROMM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Hahn, *Das proteolytische Enzym des Hefepresssaftes*. Von der Ggw. eines eiweißlösenden Enzyms im Hefepresssaft kann man sich leicht durch Aufbringen dieses mit einigen Tropfen Chlf. oder einem anderen Antiseptikum versetzten Saftes auf eine hohe Schicht von starrer Carbolgelatine überzeugen. Nach 24 Stunden ist bereits eine deutliche Lsg. der Gelatine bemerkbar, nach einigen Tagen eine Verflüssigung der ganzen Gelatineschicht. Eine Mitwirkung von lebenden Mikroorganismen ist durch dieses Verf. ausgeschlossen. Diese Beobachtung kann nicht überraschen, da bereits Unters. über die Autodigestion der Hefezellen vorliegen, u. den Fachmännern ferner das Auftreten von proteolytischen Enzymen in Hefereinkulturen bekannt ist. Sie steht im Gegensatz zu den von NEUMEISTER veröffentlichten Ergebnissen, welche HJORT erhalten hat (S. 394). Die Annahme, daß das proteolytische Enzym nur bei einer bestimmten Beschaffenheit der Hefe, einem besonderen physiolog. Zustand derselben, im Presssaft anzutreffen sei, läßt sich nach den von SAL-KOWSKI publizierten Verss. über die Autodigestion der Hefe nicht aufrecht erhalten (Ztschr. physiol. Ch. 13. 506; Z. klin. Med. 17. Suppl. 77; C. 89. I. 591; II. 529). Ferner ist es dem Vf. auch gelungen, aus zwei verschiedenen Arten von Getreidepreßhefe einen Presssaft zu gewinnen, der zwar nur schwache Gärwirkung äußerte, aber die proteolytischen Enzyme in hohem Maße besaß. Aus Tuberkel- u. Typhusbacillen konnten mittels der Pressmethode ebenfalls eiweißhaltige Fil. erhalten werden, welche gleichfalls Selbstverdauung zeigten, wenn auch in viel geringerem Maße, als der Presssaft aus Hefezellen. Diese, sowie die bekannten Unters. SCHULZE's über den Umsatz der Eiweißstoffe in der lebenden Zelle führen zu dem Schlusse, daß derartige proteolytische Enzyme in der Pflanzenzelle eine weite Verbreitung haben. Um eine Protoplasmawirkung kann es sich beim Presssaft schon deshalb nicht handeln, weil die Eiweißauflsg. auch noch bei 24-stündiger Digestion bei 50° im Hefepresssaft vor sich geht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 200—1. 14/2. [26/1.] Hyg. Inst. München.)

PROSKAUER.

L. Geret und M. Hahn, *Zum Nachweis des im Hefepresssaft enthaltenen proteolytischen Enzyms*. Der nach E. BUCHNER's Verf. erhaltene Presssaft stellt eine opaleszierende Fl. vor, die nach mehrmaliger Filtration durch mit Kieselguhr gedichtete Papierfilter nur noch vereinzelte Hefezellen enthält. Wird die zunächst sauer reagierende Fl. mit Chlf. versetzt und dann bei 37° gehalten, so entsteht schon in wenigen Stunden ein Nd., der zum größten Teil aus Eiweiß besteht. Diese

Fällung beruht zum Teil auf den Spaltungen und Umsetzungen, die in der Fl. vor sich gehen, zum Teil ist sie wohl auch durch das Chlf. hervorgerufen. Der Nd. vermindert sich in der Fl., so daß diese nach 4—5 Tagen wieder klar wird. Ein geringer Nd. bleibt allerdings bestehen u. nimmt sodann nach einigen Wochen wieder zu. Am sechsten bis achten Tage enthält das Sediment Tyrosin; nach 2—4 Wochen erhält man bei der Filtration mehr von den Krystallen dieser Verb. Beim Eindampfen der Fl. gewinnt man einen dichten Krystallbrei, aus dem große Mengen von Leucin isoliert werden konnten. Albumosen treten während des ganzen Spaltungsprozesses nur vorübergehend auf; echtes Pepton nachzuweisen, gelang den Vff. vorläufig noch nicht, welche das Verhalten der Xanthinkörper, des Phosphors und Schwefels der Eiweißkörper, sowie der N-freien Körper noch näher untersuchen. Der Phosphor wird schon in den ersten 24 Stdn. der Digestion des Preßsaftes zum größten Teil aus dem Nuklealbumin abgespalten, der Schwefel, von dem nur sehr geringe Mengen im Preßsaft enthalten sind, scheint zum größten Teil in Schwefels. überzugehen.

Vff. teilen einige Untersuchungsreihen mit, welche das Verschwinden des koagulierbaren Eiweißes und die Zunahme des N im Filtrate für den bei 37° digerierten Preßsaft darthun; dieselben erstrecken sich auf den Trockenrückstand, Aschengehalt und N (nach KJELDAHL) des so aufbewahrten Saftes. Die Vernichtung des Enzyms erfolgt, wenn der Preßsaft 1 Stde. lang auf 60° erhitzt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 202—5. 14/2. [26/1.] Hyg. Inst. München.)

PROSKAUER.

Eduard Buchner und Rudolf Rapp, *Alkoholische Gärung ohne Hefezellen*. In dieser Abhandlung teilen Vff. einige quantitative Versuche über die Gärkraft des Hefepreßsaftes, ausgeführt in den letzten Monaten, mit, welche mehrfach bedeutend höhere Zahlen ergaben, wie früher. Offenbar ist die Winterszeit besonders günstig zur Gewinnung stark wirksamen Saftes. Die Unterss. zeigen abermals den förderlichen Einfluß von geringen Pottasche- und Kaliummetarsenitzusätzen (S. 70). Zwei Kontrollverss., angestellt mit durch Lagern unwirksam gewordenem Hefepreßsaft ohne Arsenitzusatz beweisen auch hier, daß die gewählten Bedingungen (27%ig. Zuckerlsig, 12—14°) eine Beeinflussung der Ergebnisse durch die Thätigkeit im Preßsaft anwesender Mikroben innerhalb der ersten 40 Stdn. selbst ohne Zugabe von Arsenit ausschließen.

Die quantitativen Verss. über die Gärkraft des filtrierten Hefepreßsaftes ergaben zum Teil eine sehr starke Abnahme der Gärwirkung, wahrscheinlich je nach Qualität der einzelnen Filterkerzen u. je nach der Menge des Filtrates. Es ist eine bekannte Thatsache, daß PASTEUR'sche Porzellankerzen im Anfange der Benutzung gewisse Körper, so z. B. komplizierte Eiweißstoffe zurückzuhalten vermögen. Wenn also die wirksame Substanz im Preßsaft sich ähnlich diesen Stoffen verhält, wird es nur von der Dichte des Filters und der Menge des Filtrates abhängen, ob beim Filtrieren die Gärkraft völlig oder teilweise verschwindet. Preßsaft von überhaupt geringer Wirkung wird dieselbe leicht völlig einbüßen. Günstiger fallen die Resultate aus, wenn man den Preßsaft zunächst eine Kieselguhr- und dann erst die Chamberlandkerze passieren läßt. Durch weitere Verss. wollen Vff. noch feststellen, ob nicht durch fraktioniertes Auffangen der Filtrate besonders günstige Ergebnisse zu erzielen sind.

Vff. widerlegen sodann die Einwände, welche STAVENHAGEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2422. 2963; C. 97. II. 1188; 98. I. 395) gegen ihre Versuchsanordnungen und Resultate geäußert hat, und weisen dann die Prioritätsansprüche von MANASSEIN (S. 395) zurück.

Ein weiteres Kapitel behandelt die Natur der Zymase. Dieselbe weist manche Unterschiede gegenüber den meisten Enzymen, z. B. dem Invertin auf (S. 394), dagegen mehr die Analogien mit der von E. FISCHER und P. LINDNER (Ber.

Dtsch. chem. Ges. 28. 3037; C. 96. I. 285) in *Monidia candida* entdeckten, Rohrzucker hydrolysierenden Substanz. Die Zymase vermag, wenn überhaupt, jedenfalls nur sehr langsam durch Pergamentpapier zu dialysieren, wie neuere Verss. gegenüber den früheren (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 119; C. 97. I. 422) darthaten. Die frühere Angabe stützte sich auf eine ungenügende Versuchsanordnung, die Vff. durch eine zweckentsprechendere ersetzt haben.

Auffallend verschieden verhalten sich frischer Hefepresssaft und lebende Hefezellen gegenüber Glykogen. Nach KOCH und HOSAEUS besitzt die Hefe kein in die umgebende Fl. diffundierendes Enzym, welches aus Glykogen gärunsfähigen, diffusiblen Zucker erzeugt; dagegen vergärt wirksamer Hefepresssaft das Glykogen. Letzteres diosmiert offenbar durch die Zellmembran der Hefe nicht, sonst könnte Presssaft sich nicht anders verhalten, als die Hefezellen. Das Glykogen hydrolysierende Agens ist offenbar innerhalb der Zellen festgehalten und nicht extrahierbar. In welchen Beziehungen diese Substanz zur Zymase steht, ob sie etwa mit dieser identisch ist, darüber läßt sich vorläufig noch nicht urteilen. — Zum Schluss sind die analytischen Belege für die eingangs besprochenen Versuchsergebnisse aufgeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 209—17. 14/2. [28/1.] Tübingen u. München.) PROSKAUER.

L. Grimbart und L. Ficquet, *Über ein neues Ferment der Tartrate, den Bacillus tartricus*. Nach den Verff. haben die über Gärung der Tartrate publizierten Angaben deshalb keine Übereinstimmung, weil wahrscheinlich das Aussaatmaterial unrein gewesen war und daher niemals aus einer einzigen Bakterienart bestand. Vff. haben daher aus der zahlreichen Menge von Tartratvergärrern einen Bacillus, den *Bac. tartricus*, isoliert, wobei sie von der anaëroben Kulturmethode auf Calciumtartrat ausgingen. Es ist nicht unmöglich, daß dieser *Bac.* schon bekannt ist, aber unter einem anderen Namen geführt wird. Er ist nur 1—2 μ lang, außerordentlich lebhaft beweglich und ist ein fakultativ anaërober. In Peptonlag. wird von ihm kein Indol erzeugt, Stärke wird nicht gel., ebensowenig wie koaguliertes Eiweiß; dagegen werden Nitrate von dem Bacillus zu Nitriten reduziert. Kohlehydrate werden von ihm zers., wie Glucose, Laktose, Maltose, Saccharose, Dextrin u. Mannit. Dagegen bleiben Dulcitol und Glycerin unangegriffen. Calciumtartrat wird von dem Bacillus sowohl unter Luftzutritt, wie -abschluß vergoren. Als Prodd. der Gärung (in peptonfreien und -haltigen Legg., in ersteren bei Ggw. der PASTEUR'schen Nährsalzlg.) entstehen flüchtige und nicht flüchtige SS., darunter Essigs. und Bernsteins.; daneben bilden sich CO_2 und H. Eine Lösung von Ammoniumtartrat (1:100) in PASTEUR'scher Lsg. bei Ggw. von 2‰ Pepton lieferte keine Gasentw., wohl aber wurden die beiden obigen SS. gefunden; A. fehlte auch hier.

Diese Resultate zeigen Unterschiede mit den anderen Weinsäure zersetzenden Bacillen; so z. B. zers. der PASTEUR'sche anaërobe Bacillus Calciumtartrat zu Propions., Essigs. und CO_2 , ohne Entwicklung von H. Ähnliche Differenzen weisen die Gärungsprodd. der von GAUTIER, FITZ und KOENIG beschriebenen Mikroben auf. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 97—100. 1/2.) PROSKAUER.

A. Gaertner, *Untersuchungen über den von Stutzer und Hartleb beschriebenen Salpeterpilz* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. Nr. 7—10; C. 97. I. 554. 1243; II. 135. 502. 622). Die Nachprüfung der STUTZER-HARTLEB'schen Angaben über den Polymorphismus ihres Salpeterpilzes führte den Vf. zu den gleichen Ergebnissen, welche C. FRAENKEL (s. das folgende Ref.) erhalten hat. Vf. resümiert seine mit STUTZER'schen Originalkulturen, Originalgelatine und nach STUTZER's Anweisung ausgeführten Verss. dahin, daß die kleinen Organismen der STUTZER'schen Kulturen auf der sauren Gelatine überhaupt nicht wuchsen. Arbeitet man nun mit aller Vorsicht, so kann man von dieser Gelatine, die einen ganz vorzüglichen Nährboden für die Schimmelpilze darstellt, die Schimmel fernhalten; arbeitet man indessen so, wie

man gewöhnlich zu arbeiten pflegt, also ohne besondere Kautelen, so findet Verunreinigung mit Schimmelpilzen statt. Aus den STUTZER'schen Kulturen konnte in seiner Gelatine, die seinen besten, kohlenstoffreichsten Nährboden darstellt, kein Schimmelpilz gezüchtet werden, wodurch schon der Theorie vom Salpeterpilz der Boden entzogen ist. Aber auch weder auf dem STUTZER'schen Originalnitritagar, noch ebensolchem Asparaginagar, noch auf den vom Vf. bereiteten gewöhnlichen Bakteriennährböden ließen sich aus den STUTZER'schen Kulturen Schimmelpilze zum Wachstum bringen, woraus Vf. folgert, daß ein Schimmelpilz, wenigstens in der voll ausgewachsenen Form, überhaupt in der ihm übersandten Kultur fehlte. Diese Folgerung ist um so berechtigter, als die gewöhnlichen Schimmel und auch ein besonderer, dem Vf. später von STUTZER übersandter Schimmel, sowie die „kreideweiße Auflagerung“ STUTZER's auf allen diesen Nährböden zu wachsen vermögen. Die STUTZER'schen Kulturen bestanden aus einem Gemenge verschiedenster Mikroorganismen; in keinem Falle ist aber eine Umwandlung aus den Bacillen zu Kokken und zu Schimmelpilzen erfolgt. Vf. betont daher, daß ein Salpeterpilz, also ein Schimmel, in der Originalkultur STUTZER's nicht vorhanden war, auch keine Jugendform oder eine Vorstufe eines solchen. Waren die Kulturen einmal rein, so blieben die Wachstumsformen und auch die chemischen Leistungen aller isolierten Mikroben stets dieselben.

Das von STUTZER an FRAENKEL gesandte Material muß ein anderes gewesen sein, als das dem Vf. überreichte, d. h. STUTZER hatte mit Kulturen des NORTHEIM'schen Salpeterbildners gearbeitet, welche das eine Mal diese, das andere Mal jene Fremdlinge enthielten, also in verschiedener Weise unrein waren. Auch die „moosartigen Kolonien“ STUTZER's befanden sich nicht in einer Entwicklungsperiode, in der sie leicht in Fadenpilze übergehen, sondern es befand sich neben einer roten Streptothrix ein Fadenpilz, die beide, von einander getrennt, niemals in einander übergingen. Sämtliche Vers., Kolonien der von STUTZER als Nitratbildner bezeichneten Kultur „umzuzüchten“ oder, da er weder NH_3 in Nitrit, noch Nitrit in Nitrat verwandelte, ihm die Umwandlung von N_2O_5 in N_2O_3 anzugewöhnen, schlugen fehl. (Schluß folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 1—7. u. 52—61. Jena.) PROSK.

C. Fraenkel, *Untersuchungen über den von Stutzer und Hartleb beschriebenen Salpeterpilz* (vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. Nr. 7—10; C. 97. I. 554. 1243; II. 135. 502. 622). Vf. hat die Angaben STUTZER's und HARTLEB's bezüglich des Pleomorphismus ihres Salpeterpilzes einer Nachprüfung unterworfen. Hierzu erhielt Vf. nicht nur die Kulturen, sondern auch die Nährböden von STUTZER und HARTLEB selbst zugesandt. Auf sämtlichen Nährböden, denen noch LÖFFLER'sches Serum und die sonstigen gebräuchlichen Nährsubstrate angereicht wurden, wuchs, aus dem Kulturmateriale erzeugt, eine reiche Flora der verschiedensten Arten, und zwar am schnellsten und üppigsten auf Glycerinagar und bei 30°, am langsamsten und spärlichsten auf Nitratagar und bei 37°. Es gelang vorläufig, elf Arten von Mikroorganismen aus dem benutzten Ursprungsmateriale zu isolieren, ohne daß damit jedoch die Ergiebigkeit des letzteren endgültig erschöpft gewesen wäre. Diese Arten setzten sich zusammen aus Bacillen (sieben Formen), zwei Streptothricen, einem Fadenpilz und Schimmelpilz. Auf keinem der Substrate liefs sich auch nur die leiseste Andeutung der von STUTZER und HARTLEB behaupteten Umwandlung einer Art in die andere beobachten, die gewonnenen Gebilde liefsen vielmehr unter allen Verhältnissen, auch in Wochen und Monaten alten Kulturen, einen solchen Übergang niemals hervortreten, sondern kennzeichneten sich als fest umschriebene, formbeständige, wohl unterschiedene Spezies. Die neuen von STUTZER und HARTLEB herrührenden Nährböden erschwerten sogar die Trennung der Arten sehr, da sie einmal die Unterschiede im Aussehen der Kulturen nur zu undeutlichem Ausdruck

brachten, außerdem aber überhaupt ungünstigere Existenzbedingungen darboten, und manche Arten gar nicht, andere nur in ganz kümmerlicher Weise gedeihen ließen. Vornehmlich gilt das von der (sauren) Glyceringelatine u. dem neutralen Asparaginagar; auf beiden versagte die Mehrzahl der isolierten Mikroorganismen, so vor allem der aus dem Kulturgemisch des „Salpeterpilzes“ gezüchteten Bakterien, während die Pilze besseres Wachstum zeigten.

Der vom Vf. isolierte Fadenpilz erzeugte auf festem Nährboden einen intensiven Erdgeruch und zeigte auch sonstige interessante morphologische Erscheinungen, niemals aber den Übergang in eine andere Spezies. Nach ZOPF ist der Pilz ein echtes Mycomycet. Auf eine intensive Nachprüfung des chemischen Teiles der STUTZER-HARTNER'schen Angaben ist Vf. nicht eingegangen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 8—13. u. 62—67. Halle a/S.)

PROSKAUER.

Friedrich Czapek, Über Orseillefärbung. Die Entstehung des roten Farbstoffes aus den verschiedenen Orseilleflechten galt bisher als ein rein chemischer Vorgang, der unter Einw. von NH_3 -haltiger Fl. auf die gepulverten Flechten verläuft. Jedoch legte der sehr langsame Verlauf der Orseillefärbung, wie sie praktisch ausgeführt wird, und das ursprüngliche Verf., faulenden Harn als NH_3 lieferndes Medium zu verwenden, den Gedanken nahe, daß auch bei diesem Vorgange die Tätigkeit von Mikroorganismen eine Rolle spielt, was wirklich der Fall ist. Ein Flechtendekokt, mit faulendem Harn versetzt, ging bei 20—25° in 3—4 Wochen in einen roten Farbstoff über, der vollkommen das Verhalten von Orcein zeigte. Sterilisiert man jedoch die mit faulendem Harn versetzten Gärproben bei 100° $\frac{1}{2}$ Stde. lang, so findet Orceinbildung nicht statt, auch dann nicht, wenn man der Fl. Ammoncarbonat zusetzt oder sie in ammoniakhaltiger Luft stehen läßt. Die Proben nehmen nur einen braunroten Ton an, wie nach der B. von Orcin und Orcein. Auch Chlf. hemmt den Vorgang der Farbstoffbildung. Durch Abimpfen aus Proben, welche Orcein gebildet haben, kann man sterile Proben erfolgreich infizieren, wenn man dafür sorgt, daß die Fl. oder die Luft über der Probe NH_3 enthält.

Die hierbei wirksamen Mikroben scheinen nicht an den Flechten zu haften. Dagegen lieferte der faulende Harn die Gärungserreger, die schließlich durch ein besonderes Kulturverf. isoliert wurden. Wirksam waren namentlich solche Kulturen, die auf einem Nährboden aus Zuckerpeptonagar und Ammoniumcarbonat (1%) gewachsen waren. Die Gärungserreger sind kurze Stäbchen vom Aussehen des Heubacillus. Die Reinkulturen, auf sterile Gärungsfl. obenbezeichneter Art geimpft, erzeugten bei 25° in 3—4 Wochen Orcein. Der Bac. verarbeitet somit die Flechtens. unter Abspaltung von Orcin, welches sich in der ammoniakalischen Fl. in Orcein umwandelt. Vf. hält es noch nicht für ausgeschlossen, daß es auch noch andere spezifisch differente Spaltpilze giebt, welche ebenfalls unter den gleichen Verhältnissen zur Orcinbildung Anlaß geben. Mit den harnstoffvergärenden Arten hat der isolierte Organismus nichts zu thun. Derselbe ist gegen Ammoniumcarbonat so resistent, daß man diese Eigenschaft zu seiner Isolierung benutzen kann. Bei der Vergärung laufen Oxydations- u. Reduktionsprozesse nebenher. Vf. spricht der Orceinbildung aus Orcin die physiologische Bedeutung eines „Entgiftungsprozesses“ zu. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 49—52. Bot. Inst. D. techn. Hochsch. Prag.)

PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Wilhelm Scholz, Über den Kohlenstoffgehalt des Harnes fiebernder Menschen und sein Verhältnis zur Stickstoffausscheidung. Das Verhältnis $\frac{C}{N}$ des

Harnes stieg bei tuberkulösen Kranken nach Tuberkulininfektion infolge dadurch hervorgerufenen Fiebers etwas. Auch bei Malariakranken wurde eine Erhöhung des Verhältnisses infolge des Fiebers beobachtet. Im anderen Falle sank der Quotient u. schwankte an den einzelnen Fiebertagen bedeutend. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 328—50. 8/2. Graz. Med. Klinik v. KRAUS.) SIEGFRIED.

Wilhelm Rosenstein, *Über den Einfluss der Nahrung auf die Zuckerausscheidung bei der Kohlenoxydvergiftung.* STRAUB (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 38. 139; C. 96. II. 1040) hat gezeigt, daß durch Vergiftung mit Kohlenoxyd bei Hunden Glykosurie erzeugt wird, wenn die Tiere mit Fleisch gefüttert werden; diese Glykosurie bleibt jedoch aus, wenn eiweißarme aber kohlehydratreiche Nahrung gegeben wurde. Ist das Tier andauernd mit eiweißarmer Nahrung gefüttert oder hat es mehrere Tage keine Nahrung erhalten, so tritt keine Glykosurie ein. Um zu prüfen, welche Gruppen des Eiweißmoleküles die Glykosurie bei Kohlenoxydvergiftung verursachen, wurden die durch tryptische Verdauung aus Fibrin erhaltenen Prodd. in alkohollösl. (Amidoss.) u. alkoholunlösliche (Pepton) getrennt u. einverleibt. Erstere verursachten Glykosurie, letztere nicht. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 363 bis 84. Straßburg. Lab. f. exper. Pharmak.) SIEGFRIED.

Rudolf Schmidt, *Zur Stoffwechselpathologie des Icterus catarrhalis und zur Frage der Paracholie.* Die Unterss. erstreckten sich auf die Schwankungen der gesamten Sulfat- und Ätherschwefels, sowie des neutralen Schwefels im Harn; ferner wurde der Gesamt-N bestimmt u. auf Bilirubin u. Urobilin qualitativ geprüft. Die Resultate sind tabellarisch wiedergegeben u. nach klinischer Richtung hin besprochen. (Centr.-Bl. f. innere Med. 19. 113—28.) PROSKAUER.

E. Gérard, *Chemische Untersuchung des Speichels in einem Falle von Speichelfluß bei einem Epileptiker.* Der untersuchte Speichel hatte eine D¹⁵. 1,003, eine 0,318 g Na₂CO₃ im Liter entsprechende Alkalität und enthielt ‰:

Trocken- substanz	Asche	Organische Substanz	Durch A. Fällbares	Mucin und Albumin, Spuren
7,85	4,8	3,05	2,3	

Im alkoh. Auszug des Speichels wurden Sulfocyanwasserstoffs., Harnstoff und Butters. nachgewiesen. Der Speichel enthielt ein oxydierendes Enzym. Unter den von JAWIN (Wien. med. Pr. 33. 624) angegebenen Bedingungen (Verdauung einer 4%igen Stärkelsg. mit 4 ccm filtriertem Speichel bei 39—40°) bildete das saccharifizierende Ferment des untersuchten Speichels aus Stärke 0,60—0,64% Maltose. — Das aus dem Speichel durch A. ausgefällte Ptyalin erwies sich als sehr wirksam bei 57°, nahm bei 58 u. 59° an Aktivität ab und hatte sie ganz bei 60—61° eingebüßt. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 12—15. 8/1.) PROSKAUER.

Gerolamo Gatti, *Der Lecithingehalt der Grauwitz'schen Nierenstrumen. Chemische Untersuchungen.* Vf. findet in einer Nierengeschwulst 3,5% Lecithin und sieht in dem hohen Lecithingehalt einen genetischen Zusammenhang der Geschwulst mit der lecithinreichen Nebenniere. (VIRCHOW's Arch. 150. 417—25. Turin. Pharmak. Lab.) SIEGFRIED.

W. v. Moraczowski, *Stoffwechselversuche bei Leukämie und Pseudoleukämie.* Bei der Leukämie werden vor allem Stickstoff und Phosphor im Körper zurückgehalten. Vf. bezeichnet deshalb die Leukämie als eine ausgesprochene „Stickstoff- u. Phosphorkrankheit.“ Es scheint ein Mangel der Assimilations- u. besonders der Desassimilationskraft vorzuliegen. Die Phosphorretention war eine sehr bedeutende, sie betrug 50% der aufgenommenen Menge. Bei der Pseudoleukämie hingegen fand

keine Phosphorretention statt, während ebenfalls Stickstoff u. in bedeutendem Grade Calcium zurückgehalten wurden. Eine Vermehrung der Harna- und Alloxbasen-Ausscheidung wurde weder bei Leukämie noch Pseudoleukämie beobachtet. (VIRCHOW'S Arch. 151. 22—52. Zürich. Med. Klinik v. EICHENHORST.) SIEGFRIED.

R. Kolisch und R. v. Stejskal, *Über den Zuckergehalt des normalen und diabetischen Blutes*. HENRIQUES hat gezeigt, daß Jecorin im Blute der Hunde in viel größerer Menge vorhanden ist, als man bisher vermutete. Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse haben Vff. Unterss. am Menschen angestellt. Das normale menschliche Blut enthielt, analog dem von HENRIQUES gefundenen Verhalten des Hundeblasses, nur minimale Mengen von präformiertem Zucker. Das diabetische, ebenso das Blut von Phloridzindiabetes, zeigte keine Vermehrung des präformierten Zuckers, dagegen eine Vermehrung des Jecorins. Der einzige Fall, bei dem Vff. bisher Glykosämie beobachten konnten, war die alimentäre Glykosurie. Das Jecorin des Blutes ist nicht als solches im Blute vorhanden, sondern wahrscheinlich als Eiweißverb., analog dem Hämoglobin. Dasselbe gilt für das von den Vff. gefundene Jecorin des Eidotters. (Wiener klin. Wchschr. 10. 1101—3. 16/12. [10/12.*] 1897. Gesellsch. d. Ärzte. Wien.)

PROSKAUER.

R. Kolisch und R. v. Stejskal, *Über den Zuckergehalt des normalen und diabetischen Blutes*. Zu vorstehender Arbeit bemerken Vff., daß sie die Zucker- und Jecorinbestimmung nach einer dem Verf. von HENRIQUES analogen Methode ausgeführt haben; sie hatten zur Extraktion des Alkoholrückstandes wasserfreien Ä. benutzt. Nachträglich stellte sich heraus, daß bei Zusatz von Zucker zu Blut und Anwendung obigen Verfs. nach der Fällung mit A. Zucker auch in den Ä. übergehen kann, wodurch eine Verschiebung der Werte zu gunsten des Jecorins möglich ist. Vff. sind im Begriff, die Unterss. mittels einer einwandfreien Methode zu wiederholen. (Wiener klin. Wchschr. 11. 135. 10/2. Wien.)

PROSKAUER.

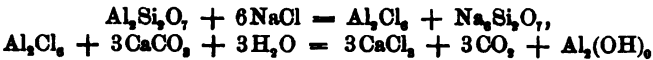
Mineralogische und geologische Chemie.

M. Fiebelkorn, *Der Beauxit*. Die Verwendung dieses 1822 in einem Bohnerse vom Senegal entdeckten Stoffes in der Aluminiumindustrie, der Alaun- und Thonerdesulfatgewinnung, der Ziegel- u. Eisenfabrikation ist von Jahr zu Jahr gestiegen, so daß C. BISCHOF's 1895 in dem Buch: „Die feuerfesten Thone“, gemachte Angaben wohl eine Fortführung bis zur Gegenwart verdienen. Die chemische Zus. schwankt zwischen weiten Grenzen, nämlich:

Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O
27,95—72,87	0,57—48,80	1,80—28,38.

Ebenso unsicher ist die Stellung im System, doch entscheidet man sich mehr u. mehr dafür, daß kein selbständiges Mineral, sondern ein Gemenge mit dem Namen belegt worden ist. Die Hauptvorkommnisse befinden sich in Frankreich, wo eines in den Departements Var und Bouches du Rhône 150 km Länge erreicht, während das in Arkansas bei 4,5 m Mächtigkeit 259 200 ha umfaßt. Was die Entstehung anlangt, so denkt BISCHOF sich den Beauxit aus Basalt entstanden, wie er denn häufig mit Basalten oder Doleriten vergesellschaftet, aber andererseits auch Trias- u. Jura-gesteinen eingeschaltet vorkommt. Bei dieser Hypothese bleibt die Herkunft der Thonerdesulfatlager., welche reduzierend gewirkt haben müßten in Anbetracht der Größe der Beauxitlager unerklärlich. LIEBRICH hob diese Schwäche von BISCHOF's Erklärung hervor und wies seinerseits auf den Smirgel hin, der aus Thonerde und Eisen besteht, während in den Beauxiten die entsprechenden Hydrate vorliegen. Ist so eine chemische Verwandtschaft ersichtlich, so tritt auch der Smirgel dem Beauxit

vollkommen analog auf, nur daß jener auf ältere Gesteine (körnige Kalke des Urgebirges) beschränkt ist. Bei der Erklärung der Entstehung beider Substanzen geht nun LIEBRICH auch von der durch die Atmosphärrillen bewirkten Verwitterung von Silikaten aus. Da aber die kohlensauen Gewässer immerhin nur schwach auf die Thonerdesilikate einwirken, so scheitert auch diese Hypothese an der Größe der Beauxitlager. DAVILLA läßt Thonerdesilikat- und Kochsalzlag. sich im Erdinnern unter hohem Druck und Wärme begegnen, die entstandenen Lagg. in Geysiren emporsteigen und auf Calciumcarbonat stoßen. Er kann so sehr schön durch die Gleichungen:



die Entstehung des Beauxites chemisch demonstrieren, wird aber keinen Geologen bereit finden, die ungeheure Zahl der für die Beauxitlager erforderlichen Geysirs zuzugeben. So bleibt die Entstehung des Beauxits, wie die des Marmors vorläufig fraglich. Vf. schließt sich BRAUNS an, der „sich damit begnügt, auf die eigentümliche und in ihrem Verlaufe noch nicht aufgeklärte Umwandlung von Kalknatronfeldspat in Beauxit hinzuweisen“. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 57. 63—66. 10/2.) HAZARD.

Clifford Richardson, *Über die Natur und den Ursprung des Asphalts*. Der Vf. giebt zunächst eine Beschreibung des Asphaltsees auf Trinidad. Der Asphalt ist ein Gemisch von Bitumen mit jod- und borhaltigem W. und Mineralsubstanz und entwickelt beständig Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd. Der See liegt in einem Krater eines alten Schlammvulkans; er erhält beständigen Zufluß von einer in seiner Mitte gelegenen Quelle, die das nämliche Gemisch auswirft. Die Oberfläche des Sees ist in beständiger Bewegung begriffen. Es wird die Zus. und die Methode der Analyse beschrieben. Außerhalb des Sees befinden sich Lager des sogenannten Landasphalts. Auch dessen Zus. und Eigenschaften werden beschrieben. Die Quelle im See hat D. 1,0599 und enthält im Kilo Gesamttrockensubstanz 82,1, Natrium 27,193, Kalium 0,528, Chlor 38,210, SO_2 3,207, CaO Spur, MgO 0,506, CO, 3,700, SiO_2 0,222 g u. außerdem organische Substanz nebst viel H_2S . Es wird die Mineralsubstanz des Asphalts und der unter ihm liegende Thon beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung der Unters. des Bitumens wird gegeben. Die KW-stoffe haben im allgemeinen die Formel C_nH_{2n} . Sie polymerisieren sich bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Behandlung mit Aluminiumchlorid nach HEUSLER entstehen keine Paraffine. Auch sind Paraffine in den Asphaltölen nicht vorhanden. Es werden ferner beschrieben das *Maltha* genannte Prod. von Californien u. der Asphalt von Bermudez. Die Rolle des Schwefels und des Sauerstoffs im Asphalt wird erörtert.

Asphalt besteht aus ungesättigten KW-stoffen und ihren Schwefelderivaten nebst einer kleinen Menge Stickstoffverbb. Er ist hart und schm. zu einer zähen Fl. *Maltha* ist ein weiches Bitumen, das beim Erhitzen Asphalt zurückläßt und auch von selbst in Asphalt sich verwandelt. Es enthält weit weniger Schwefel als Asphalt. Vom Asphalt ist nur ein sehr kleiner Teil im Vakuum flüchtig. Er wird durch Lösungsmittel in eine ölige Substanz und eine harte spröde M. zerlegt, die nur unter Zers. schm. und in der weicheren öligen M. l. ist. Die härtesten Bestandteile enthalten den meisten Schwefel. Sie sind wahrscheinlich durch die Einw. des Schwefels aus den weicheren Bestandteilen entstanden. Der nur in Chl_3 und CS_2 l. Anteil wird von Schwefels. vollständig absorbiert, enthält also keine Paraffine. Die in Naphtha l. Anteile können größtenteils im Vakuum verflüchtigt werden. Die leichteren Bestandteile enthalten mindestens zwei Klassen stark ungesättigter KW-stoffe, solche die durch Schwefels. in Teer verwandelt werden, und solche, die nicht davon angegriffen werden, sowie Schwefelverbb., die teilweise durch Mercurichlorid gefällt werden u. teilweise aus ihren Verbb. mit Schwefels. durch Wasserdampf abgeschieden werden.

Die durch Schwefels. in Teer verwandelten KW-stoffe enthalten wahrscheinlich aromatische Verbb. Die nicht von Schwefels. angegriffenen KW-stoffe haben im Vergleich mit ihrem Kp. und ihrem Molekulargewicht sehr hohe D. und sehr hohes Brechungsvermögen; sie entsprechen keiner bekannten Reihe von KW-stoffen mit offener Kette u. haben höheres D. als die Naphtene von gleichem Molekulargewicht. In den Asphalten steigt der Gehalt an diesen KW-stoffen bis zu 30%. — In den Malthas ist er meist größer. Der Trinidadasphalt entstammt höchst wahrscheinlich Mineralquellen. Die Ggw. einer sehr starken Soole in dem Asphalt spricht für die Theorie von OCHSENIUS, nach welcher die B. des Petroleums auf die Einw. von Salzlsgg. auf organische Stoffe zurückgeführt wird. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 13—32. 31/1. [19/11.* 1897.] New-York Section.)

BODLÄNDER.

B. Cohen, *Über ein neues Meteoreisen von Ballinoo am Murchisonfluß, Australien* (vgl. WARD, S. 629). Ein dunkles, plessitähnliches Nickeleisen mit eingebetteten lichterem Lamellen, an deren Aufbau sich sowohl Kamazit, wie Taenit beteiligen. Das Phosphornickeleisen bildet als Schreibersit einheitliche Partien in den Lamellen oder längliche Körner, die sich oft schnurähnlich aneinander reihen. Charakteristisch für das Eisen ist, daß sich seine Lamellen nie berühren oder übereinander hinausgreifen. D^{11.0}. 7,8432, woraus sich für das Nickeleisen 7,8734 berechnet. Nr. 1 giebt die Gesamtzus., Nr. 2 die des Nickeleisens nach Abzug von Phosphornickeleisen (Fe₃NiP) und Schwefeleisen (FeS). Die mineralische Zus. berechnet sich zu:

Nickeleisen	Schreibersit	Schwefeleisen
96,81	3,11	0,08.

Das Eisen gehört zu den wenigen bekannten oktaedrischen mit feinsten Lamellen und schließt sich am nächsten an TAZEWEILL und BUTLER an. Graphit u. Troilit waren in den untersuchten Platten nicht vorhanden.

	Fe	Ni	Co	Cu	C	P	S	Summe
1.	89,34	9,87	0,60	0,06	0,02	0,48	0,03	100,40
2.	90,08	9,27	0,57	0,06	0,02	—	—	100,00.

(Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1898. 19—22. [6/1.] Greifswald.) HAZARD.

Analytische Chemie.

H. J. H. Fenton, *Die massanalytische Bestimmung des Natriums*. Dihydroxyweins. wird in Ggw. von verd. Schwefels. bei gewöhnlicher Temperatur leicht durch Kaliumpermanganat, oxydiert und dieses Verhalten bietet ein bequemes Mittel zur Bestimmung der S. und ihrer Salze. Von letzteren ist das Natriumsalz durch seine geringe Löslichkeit ausgezeichnet. Bei 0° ist diese Löslichkeit sehr gering, und sie kann bei Ggw. eines Überschusses von freier Dihydroxyweins. ganz vernachlässigt werden. Zur Ausführung der Bestimmung vermischt man die konz. neutrale Lsg. mit einem Überschufs von dihydroxyweins. Kalium u. erhält die Mischung $\frac{1}{2}$ Siede auf 0°. Das gefällte Natriumsalz wird filtriert, mit eiskaltem W. ausgewaschen, in überschüssiger verd. Schwefels. gelöst und mit Kaliumpermanganat titriert. Die mit dem Chlorid, Sulfat, Nitrat und Acetat von Natrium sowie mit Rochelle-Salz ausgeführten Beleganalysen sind bis auf 0,3%, genau. Die Ggw. von Magnesiumsalzen beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung nicht. Ammoniumsalze im Überschufs machen die Resultate zu klein. Die Methode kann auch gewichtsanalytisch ausgeführt werden. Das Kalium- und Ammoniumsalz und andere Derivate der S. werden beschrieben. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. 188. 21—22. [3/2.*]) BODL.

Harry Brearley, *Trennungen von Chromsäure. I. Die Abscheidung des Eisens*. Ferrisalze reagieren mit Chroms. unter B. unbeständiger unl. Verbb., durch welche

bei der Fällung des Ferrihydroxyds der Lsg. Chrom entzogen wird. Der Vf. bestimmte die Menge der Chroms., die mit dem Ferrihydroxyd in den Nd. geht, wenn man eine Lsg. von Ferrichlorid mit Kaliumchromat versetzt und kocht, oder wenn man den durch Natriumcarbonat aus einer Lsg. von Ferrichlorid gefällten Nd. mit Chromat enthaltender Lsg. kocht. In beiden Fällen geht viel Chroms. in den Nd. über. Wenn man zur Trennung von Eisen und Chrom durch Oxydation auf nassem Wege das Chrom in Chroms. überführt und zur Fällung nur die theoretische Menge von Alkali anwendet, so gehen 30—75% des Chroms in den Nd. Durch sehr große Überschüsse des Fällungsmittels, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Ätznatron oder Ammoniak, kann man den Nd. völlig von Chrom befreien; doch sind die hierfür nötigen Überschüsse übermäßig groß und nur durch Ätznatron wird schon bei geringem Überschuss eine vollständige Trennung des Eisenhydroxyds von der Chroms. bewirkt. (Chem. News 77. 49—50. 4/2.)

BODLÄNDER.

Richard Kissling, *Die Ermittlung des Flüssigkeitsgrades paraffinarmer Schmieröle bei unterhalb 0° liegenden Temperaturen.* (Schluß von Chem.-Ztg. 22.

78; C. 98. I. 642.) Die vom Vf. angegebene Vorrichtung ist folgende (Fig. 52): *a* ist das mit zwei mit Ösen versehenen Korkchen *o* und *p* verschließbare Versuchsröhrchen, dessen Länge 100 mm beträgt, und welches mit einer Zentimeterteilung von folgender Anordnung versehen ist: Ein auf der halben Länge des Röhrchens befindlicher Strich bezeichnet den Nullpunkt, von dem aus die Teilung nach beiden Seiten bis zum Teilstrich 4, bzw. 40 aufsteigt. Bis zu diesen beiden Strichen reichen auch die Korke, so daß das Röhrchen oberhalb und unterhalb des Nullpunktes die gleiche Ölmenge faßt. Das Röhrchen hängt an dem Haken des Korkes *k* frei in dem Reagenzglas *r*. Das zu untersuchende Öl wird erst zur Entfernung der Luft eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Nach der Abkühlung des Öles wird das Röhrchen bis zum mittleren Teilstrich mit demselben angefüllt, in das Glas eingehängt und nun dieses im Kälteapp. genügend lange bei der gewünschten Versuchstemperatur belassen. Hierauf wird das Röhrchen herausgenommen u. möglichst schnell an der anderen Öse wieder aufgehängt, so daß sich der gefüllte Teil nun oben befindet. Nach dem Verstreichen einer für die betreffende Temperatur passenden Zeit (für —20, —15, —10, —5 und 0° ca. 12, 10, 8, 6 u. 4 Minuten) wird das Röhrchen abermal aus dem Kälteapp. herausgenommen u. die herabgeflossene Ölmenge abgelesen. Der in seiner Handhabung sehr einfache App. soll recht brauchbare Resultate liefern. (Chem.-Ztg. 22. 100—1. 9/2.)

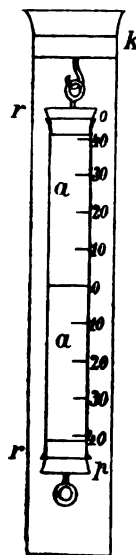


Fig. 52.

POSNER.

L. Vanino u. F. Treubert, *Zur Trennung von Quecksilber- und Wismutsalzen.* VANINO erwähnte bereits im Vorjahre (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2001; C. 97. II. 910), daß die Rk. mittels H_3PO_4 und H_2O_2 sich zu quantitativen Metalltrennungen benutzen lasse. Versetzt man eine schwach salzsaure Lsg. von $HgCl_2$ u. $BiOCl$ mit einer Mischung von H_3PO_4 und H_2O_2 (1 Tropfen käufliche H_3PO_4 auf 1 ccm H_2O_2), so scheidet sich Hg quantitativ als $HgCl$ ab, während Bi gel. bleibt und mit einem erneuten Zusatz von H_3PO_4 ausgefällt wird. — Ausführung: Man giebt zur Lsg. obiger Salze einen Überschuss obiger Mischung, filtriert nach einer Stunde $HgCl$ ab,

wäscht zur völligen Entfernung der Bi-Lag. rasch mit verd. HCl und schließlich mit k. W. sorgfältig aus u. trocknet den Nd. bei 105°. Das Filtrat wird zur Entfernung der störenden HCl und des H_2O_2 unter Erwärmen mit NaOH-Lag. bis zur schwach alkal. Rk. zers., alsdann wird H_3PO_4 zugefügt u. unter beständigem Umrühren über freier Flamme so lange erwärmt, bis sich die Fl. unter B. eines schwarzen Nd. völlig geklärt hat und auf Wasserzusatz klar bleibt. Der schwammige Nd. wird gleich anfangs durch Druck mit dem Glasstab in eine kompakte Metallmasse übergeführt, um einer partiellen Oxydation beim späteren Trocknen auf tariertem Filter oder im GOOCH-Tiegel vorzubeugen. — Resultate einwandfrei. — Die Unterss. werden fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 129–30. 14/2. [25/1.] München. Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss.)

HEPELMANN.

A. Lam, *Bestimmung des Methylalkohols in Gemischen mit Äthylalkohol*. Die beiden gebräuchlichen Verff., die Oxalat- und die Anilinnmethode, zur Bestimmung des Methylalkohols bei Ggw. von A. ließen wegen mangelnder Schärfe und wegen großer Umständlichkeit viel zu wünschen übrig. Vf. behält den Grundgedanken der Anilinnmethode bei, die Überführung der beiden AA. in die entsprechenden Alkyljodide, umgeht aber die zeitraubende Umsetzung in Methyl- und Äthylanilin durch eine einfache, schnell ausführbare Bestimmung von D. des Alkyljodidgemisches. C_2H_5J zeigt D^{15} . 1, 944 40, CH_3J D^{15} . 2, 2677; der Unterschied von D. beträgt also 0,3233, d. h. jedes Proz. CH_3J bedingt einen Unterschied in D. von 0,0032. — CH_3OH wird nun viel leichter und vollständiger jodiert als C_2H_5OH , und man hat vor allem Sorge zu tragen, daß aller CH_3OH jodiert wird. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß bei Gemischen aus CH_3J und C_2H_5J eine merkliche Kontraktion nicht stattfindet, so daß sich D. von Gemengen beider Jodide einfach aus DD. von den reinen Jodalkylen berechnen läßt. Zur Bereitung der Jodide aus dem Gemische der Alkohole empfiehlt sich die Vorschrift LEVY's (Anl. zur Darst. org. Präparate, S. 3). Die Art der Ausführung der Bestimmung ergibt sich am besten aus folgendem Beispiel: Auf den Boden eines Destillationskölbchens von ca. 60 ccm wurden 5 g roter P durch ein weites Trichterrohr gebracht, hierauf 25 ccm einer Mischung von 1 Vol. 50%ig. Methylalkohol und 4 Vol. 50%ig. Äthylalkohol und ein wenig W. nachgegeben und unter sorgfältiger Kühlung des Kolbens durch k. W. 40 g fein gepulvertes J gesetzt. Im voraus war das Rohr des Destillationskölbchens luftdicht in das innere Rohr des Wasserkühlers geschoben; das fein ausgezogene und umgebogene Ende dieses Rohres tauchte unter W. Nachdem durch Umschütteln die Rk. eingeleitet war, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit durch Wasserkühlung reguliert. Sobald die Einw. nachließ, wurde erhitzt, bis die letzten Tropfen des Jodidgemisches übergegangen waren. Das Destillat sammelte sich unter W. als braune Fl., die wiederholt mit erneuten Mengen NaOH-Lag. und schließlich mit W. gewaschen wurde, bis in der Waschfl. keine Jodidrk. mehr nachzuweisen, und jede Spur alkal. Rk. verschwunden war. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Jodid aus der unten tubulierten Vorlage abgelassen und nach dem Trocknen mit ein paar Körnchen geschm. $CaCl_2$ zur Bestimmung von D. verwendet. — Auf diesem Wege wird alles Methyl jodiert, die Menge des C_2H_5J wechselte dagegen von 74–90%, der verarbeiteten Menge. Die Bestimmungsfehler des CH_3OH waren ziemlich unbedeutend, wenn das Volumverhältnis von Methyl-: Äthylalkohol nicht größer als 3:2 war; sie schwankten in diesem Falle von 0,1–3,5%. Bei Ggw. von sehr viel CH_3OH erhitzt man vorteilhaft das Jodierungsgemisch unter Rückfluß. Bei Spirituosen, die des Zusatzes von Holzgeist verdächtig sind, benutzt man zu der Bestimmung das alkoh. Destillat. — Die genauesten Zahlen erhält man, wenn das alkoh. Gemisch 10 ccm CH_3OH enthält; in praxi genügt es, 40 ccm des Gemisches zu verarbeiten unter der ausdrücklichen Bedingung, daß darin das Verhältnis von

Äthyl-Methylalkohol > 1 ist oder wenigstens nicht besonders darunter kommt. (Z. angew. Chem. 1898. 125—30. 8/2. [Jan.] Rotterdam. Städt. Unters.-Amt.)

HEFFELMANN.

J. Carter Bell, *Über die Sauerstoffprobe für Schmutzwässer und Abwässer, wie sie im Laboratorium des Mersey und Irwell Comité ausgeführt werden.* Es werden gegen die von diesem Comité angewandten Untersuchungsmethoden, die ausführlich mitgeteilt werden, Einwände erhoben. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 11—13. 31/1. [7./1.] Manchester Section.)

BODLÄNDER.

Technische Chemie.

Hermann Lange, *Über Verunreinigungen flüssiger Kohlensäure.* Je nach den verschiedenen Verff. bei der Gewinnung enthält die flüssige CO_2 oft Verunreinigungen, welche dieselbe für viele Zwecke minderwertig resp. wertlos machen. Außerdem kommt der bei der Kompression unvermeidliche Luftgehalt in Betracht. Vf. weist auf die Notwendigkeit einer zeitweiligen Prüfung der flüssigen CO_2 auf ihre Reinheit hin und empfiehlt eine von HOLSTE angegebene Methode zur Prüfung der CO_2 auf Luft, Stickstoff und andere durch Kalilauge nicht absorbierbare Gase. Dieselbe wird besprochen und an einem praktischen Beispiel durchgeführt. (Wchschr. Brauerei 15. 71—72.)

HAEFCKE.

Konrad W. Jurisch, *Abwässer der Ammoniaksodafabriken.* In seiner Denkschrift über Verunreinigung der Gewässer (Berlin 1890, S. 23) hatte Vf. die Zus. der Abwässer aus zwei nach verschiedenen Systemen arbeitenden Fabriken mitgeteilt, die als Grenzwerte für die Zus. derartiger Abwässer gelten sollten. Diese Zahlen waren sowohl von LUNGE, wie von SCHREIB als wenig vertrauenswürdig oder doch als unmaßgeblich für den Normalbetrieb bezeichnet worden. Nunmehr giebt Vf. die Zus. der mittleren Abwässer aus nach SOLVAY's System gebauten Fabriken an.

I. Abwässer in durchschnittlicher Zus. (Gramme im Liter):

Grade Bé. (kalt)	D.	H_2CaO_2	CaCO_3	NH_3
11,8	1,0895	21,990	13,467	0,365
NH_4Cl	CaCl_2	NaCl	H_2O , Sand u. Thon	
0,597	49,048	59,818	941,434.	

II. Kalkmilch (Gramme im Liter):

D. (kalt)	H_2CaO_2	CaCO_3	H_2O , Sand und Thon	Gesamt- CaO	CaO als H_2CaO_2
1,100	159,57	7,33	933,10	125,70	95,89

III. Ammoniakverluste. D. (kalt) 1,099; 0,316—0,244 g NH_3 in 1 l des ursprünglichen Musters.

Außer den Abgängen der Dest. erzeugen die Ammoniaksodafabriken noch Kühl- und Kondensationswässer als Abwässer, die oft minimale Mengen NH_3 führen und zu Klagen nie Anlaß geben. (Z. angew. Ch. 1898. 130—35. 8/2. [Januar.] Berlin.)

HEFFELMANN.

Heinr. Pauli, *Die Anwendbarkeit des Cyanidprozesses für Silber und Gold-Silber-Erze.* Auf Grund von Verss., über welche L. JANIN (The Mineral Industry 1892. I. 239) berichtet, kommt der Vf. zu dem Schlusse, daß für die Extraktion von Silbererzen das Cyanidverf. wegen der großen Kosten u. unsicheren Ausbeuten nicht empfehlenswert sei. (Berg-Hüttenm.-Ztg. 57. 33—36. 28/1.)

BODLÄNDER.

Franz Lafar, *Biologische Studien über das Enzingerfilter*. II. Mitteilung. (Z. ges. Brauw. 17. 10 u. flgde.; C. 94. I. 473.) In der ersten Mitteilung hat Vf. gezeigt, wie durch das Filtrieren durch ein Enzingerfilter der Keimgehalt des Bieres im ungünstigen Sinne verändert wird, und zwar aus zwei Ursachen. Einmal werden dem Biere mehr Kulturhefen, als Bakterien und wilde Hefe entnommen, zweitens wird durch das dem Filtrieren vorangehende Wässern des Filters, letzteres mit schädlichen Keimen beladen. Um nun die Filterwirkung allein beurteilen zu können, wurde das mit frischen Papierlagen beschickte Filter mit einem keimfreien W. ausgewässert, worauf sich unmittelbar das Filtrieren des Bieres anschloß. Es wurden sowohl von dem unfiltrierten Biere, als auch von dem bei Beginn und am Ende des Filtrierens erhaltenen Filtrate, nachdem ca. 9 hl Bier das Filter passiert hatten, Kulturplatten unter Verwendung von 10%ig. Würzelatine angelegt und so der Keimgehalt ermittelt. Das unfiltrierte Bier enthielt am Anfang des Vers. im Mittel 11 382 Keime, das Bier zu Beginn des Filtrierens 1720, am Ende 3897 Keime im Kubikzentimeter, während das am Ende des Vers. untersuchte unfiltrierte Bier durchschnittlich 3197 Keime im Kubikzentimeter ergab. Mithin war im Anfang die Wirkung des Filters eine quantitativ sehr gute, dagegen fand zu Ende eine Anreicherung des Keimgehaltes von 3200 auf 3900 pro Kubikzentimeter statt. In qualitativer Hinsicht verschob sich das Verhältnis der gutartigen zu den verdächtigen u. fremdartigen Keimen durch das Filtrieren nach der ungünstigen Seite hin. So war beim Beginn der Arbeit das Verhältnis von Hefezellen zu Bakterien 57 : 43 im unfiltrierten und 25 : 75 im filtrierten Biere. Ähnliches trat im Verhältnis der Zahlen von Kulturhefe zu den wilden Hefen ein. Dadurch ist bewiesen, daß durch das Filtrieren eine Verschlechterung der Zus. des Keimgehaltes des Bieres herbeigeführt wird, auch dann, wenn das Filter mit keimfreiem W. ausgespült war.

Das unfiltrierte Bier unter gleichen Bedingungen, wie die filtrierten Proben aufbewahrt, erwies sich als haltbarer, wie diese. (Z. ges. Brauw. 20. 679—82.; Sep. vom Vf.)

PROSKAUER.

Bibliographie.

- Beier, C.**, Die Untersuchung unserer wichtigsten Nahrungs- u. Genussmittel. Leipzig 1898. 8. VIII und 147 Seiten. Mark 1,50.
- Eidherr, E.**, Der chemisch-technische Brenneileiter. Populäres Handbuch der Spiritus- u. Preßhefefabrikation. 4., vollständig umgearbeitete Auflage. Wien 1898. 8. XVI u. 288 SS. mit 91 Abbildungen. Mark 3.
- Geissler, K.**, Der erste Chemieunterricht. Ein methodisches Schulbuch mit geordneten Denktübungen. Leipzig 1898. 8. Gebunden. Mark 1,20.
- Heermann, P.**, Färbereichemische Untersuchungen. Anleitung zur Untersuchung, Bewertung u. Anwendung der wichtigsten Färberei-, Druckerei-, Bleicherei- und Appreturartikel. Berlin 1898. 8. VI und 138 SS. mit 2 Tafeln. Leinenband. Mark 4.
- Henrivaux, J.**, Le Verre et le Crystal. Nouvelle édition, revue et considérablement augmentée. Paris 1897. IV et 786 pg. av. un atlas de 32 planches.
- Hintze, C.**, Handbuch der Mineralogie. (In zwei Bänden) Band I: Elemente, Sulfide, Oxyde, Halogene, Carbonate, Sulfate, Borate, Phosphate. Lieferung 1. Leipzig 1898. gr. 8 mit 41 Holzschnitten. Mark 5.
Band II: Silikate und Titanate. 1896. 1851 SS. mit 632 Holzschnitten. Mark 58.
- Holz, A.**, Die Schule des Elektrotechnikers. Lehrhefte für die angewandte Elektrizitätslehre. Herausgegeben im Verein mit H. VIEWEGGER u. H. STAPELFELDT.

Band II. Leipzig 1897. gr. 8. 7 SS. u. SS. 425—928 mit 10 kolorierten Tafeln und Abbildungen. Mark 11,25.

Das jetzt vollständige Werk, zwei Bände, 935 SS. mit kolorierten Tafeln und Abbildungen. Mark 19,50.

Jones, H. C., The Freezing Point, Boiling Point and Conductivity Methods. Easton, Pa., 1897. 8. VII und 64 pg. Mark 3,80.

Landolt, H., Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, unter Mitwirkung von O. SCHÖNRÖCK, P. LINDNER, F. SCHÜTT, L. BERNDT u. T. POSNER. Braunschweig 1898. gr. 8. XXIV u. 655 SS. mit ca. 100 Abbildungen. Leinenband. Mark 18. In Halbfranzband Mark 19.

Lehne, A., Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei u. Zeugdruck. Ergänzungsband (in 3 Lieferungen). Berlin 1898. Lex. 8. Mit Ausfärbungen jedes einzelnen Farbstoffes und Zeugdruckmustern. — Liefg. 1: SS. XVI u. 1—16 mit 86 Mustern. Jede Liefg. Mark 6.

Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe. 1894. 110 SS. mit 479 Mustern. Mark 36, in Leinenband Mark 40.

Liesegang, R. E., Chemische Reaktionen in Gallerten. Düsseldorf 1898. 8. M. 1,20.

Peters, F., Die angewandte Elektrochemie. (3 Bände.) Band II: Anorganische Elektrochemie (2 Teile). Wien 1898. 8. 259 u. 227 SS. mit 42 Abbildungen. Mark 6.

Band I: Die Primär- und Sekundärelemente. 1897. 352 SS. mit 73 Abbildungen. Mark 3.

Poggendorff, J. C., Biographisch-litterarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern, Mineralogen, Geologen, Geographen etc. aller Völker u. Zeiten. Band III (1858—1883), herausgegeben von B. W. Feddersen u. A. J. v. Oettingen. Leipzig 1898. gr. 8. — Lieferung 14 u. 15: 8 SS. u. SS. 1249—1496 Jede Lieferung Mark 3.

Band III, jetzt vollständig, 1504 SS. Mark 45. — Band I u. II. 1860—1863. Ermäßigter Preis Mark 28 (statt Mark 40). — Ein vierter Band (1884—1900) befindet sich in Vorbereitung.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band II. Heft 12: Jüptner, H. v., Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien. Stuttgart 1898. gr. 8. SS. III u. 401—440 mit 10 Abbildungen. Mark 1.

— Dieselbe. Band III. Heft 1—3: Goose, F., Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe. Stuttgart 1898. gr. 8. SS. 1—126. Mark 3.

Schoop, P., Über die Planté-Akkumulatoren. Stuttgart 1898. gr. 8. 44 SS. mit 28 Abbildungen. Mark 1.

Sidersky, D., Aide-mémoire de Sucrerie. Renseignements chimiques, techniques et agricoles. Paris 1898. 8. av. tableaux. relié. Mark 8,50.

Smits, A., Korte Handleiding bij de Beoefening van de quantitatieve chemische Analyse. Utrecht 1897. gr. 8. VIII u. 70 pg. Mark 2.

Spencer, G. L., Handbook for Chemists of Beet-sugar Houses and Seed-culture Farms. New-York 1897. 12. X and 475 pg. Mark 15.

Wade, J., Introduction to the study of Organic Chemistry. London 1898. 8. 476 pg. with illustrations. cloth. Mark 7,80.

Wenger, G., Chemie und Technik im Fleischergewerbe. Wien 1898. 8. VIII u. 152 SS. mit 38 Abbildungen. Mark 3.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Glas u. Thonwaren. **Georg Richter**, Dresden, *Verfahren und Einrichtung zum Verschmelzen von Glasgegenständen*. (Patentbl. 19. 58. DRP. 94 860. 27/9. 96.)

Arthur Küpper, Aachen, *Verfahren zur Herstellung hohler Kunststeine*. Um nach diesem Verf. Kunststeine mit nach innen sich erweiternden Aushöhlungen herzustellen, wird die M. in Formen gegossen, deren Kern aus mehreren eigenartig gestalteten Teilen besteht, die nach dem Festwerden des Materials einzeln herausgenommen werden. (Patentbl. 19. 85. DRP. 94 812. 28/2. 97.)

Sigmund Löwensohn, Fürth, Bayern, *Verfahren zur Herstellung von hohlen Kunststeinen aller Art*. (Patentbl. 19. 102. DRP. 95 190. 25/2. 97.)

B. Fritze, Rydultau b. Czernitz, O.-Schl., *Poröse Drainröhren*. Durch Zusatz von organischen Stoffen, wie Torf, Kohle, Sägemehl zum rohen Thon werden poröse Drainröhren hergestellt zu dem Zwecke, das W. durch die ganze Oberfläche des Drainrohres in das Innere eintreten zu lassen. (Patentbl. 19. 69. DRP. 95 200. 11/3. 97.)

Herm. Günther, Bergedorf b. Hamburg, *Verfahren zur Ausschaltung einzelner Abteile aus dem Betriebe von kontinuierlichen Brennofen*. (Patentbl. 19. 122. DRP. 95 201. 29/4. 97.)

Louis Heyer, Hannover, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Verblendern durch Engobieren*. Die getrockneten Steine werden in bekannter Weise in einen dünnen Thonbrei getaucht, der behufs Erzielung eines innigen Zusammenhanges mit der Steinmasse auf dieser festgebürstet wird. Ein zu diesem Zweck geeigneter App. besteht aus einer Rahmenanordnung, welche an ihren Innenwandungen, soweit deren Form den mit gleichmäßiger Oberfläche auszustattenden Flächen des Ziegels angepaßt ist, mit dem Steinprofil entsprechenden Bürsten versehen ist, durch welche der Stein hindurchgeführt wird. Da der Stein infolge der Bürstung Riefen erhält, so wird er nochmals in einen Thonbrei getaucht und mit einem zweiten Überzug versehen, der sich von selbst mit dem ersten innig verbindet. (Patentbl. 19. 53. DRP. 95 497. 4/5. 97.)

Paul Bohm, Berlin und **Alexander Völkel**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen*. Die in Pulverform gebrachten Bestandteile einer künstlichen Steinmasse werden in einem Rührwerk trocken gemischt, darauf in geeigneten Behältern einer kräftigen Rüttelbewegung ausgesetzt, worauf während fortgesetzten Rüttelns von unten W. zugeführt wird, so daß eine gleichmäßige Anfeuchtung und vollständige Entlüftung der Kunststeinmasse erzielt wird. (Patentbl. 19. 86. DRP. 95 507. 14/8. 96.)

Gespinnstfasern, Leder. **Charles Legrand**, Brüssel, *Maschine zum Brechen und Schwingen faserhaltiger Pflanzenstengel*. (Patentbl. 19. 94. DRP. 95 303. 31/1. 96.)

Heinrich Brünig, Neumünster i. Holstein, *Verfahren zur Herstellung von Seilen aus gerolltem Leder*. Die Haut wird in mehrere Streifen zerschnitten, welche untereinander durch Überblattung der zugespitzten Enden verbunden werden. Dadurch erhält man einen langen, schmalen Streifen Leder, dessen Länge von der Entfernung der Seilscheiben, und dessen Breite vom Durchmesser des herzustellenden Seiles abhängig ist. Hierauf wird der Streifen mit Klebstoff bestrichen und stückweise aufgerollt. (Patentbl. 19. 78. DRP. 95 505. 31/12. 96.)

Friedrich Kornacher, Frankfurt a. M. und **Diesel u. Weise**, Pöfneck, *Schnellgerbverfahren*. Bei der Ausführung des Verf. des Hauptpatentes empfiehlt es sich, den Narben vor der vegetabilischen Nachgerbung mit Fett einzureiben, indem das Fett nicht allein die zarte Narbenschnitt vor zu starker Einw. der Lohbrühe schützt und dadurch das Zusammenziehen derselben verhütet, sondern auch geschmeidig erhält, was zur Beförderung der Gerbung und zur Erzielung einer guten Qualität beiträgt. (Patentbl. 19. 110. DRP. 95 759. 14/9. 94.; Zus.-Pat. zu 86 565. 5/7. 94.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 477 u. C. 96. II. 568.)

Seifen. Fritz Arledter, Perlen b. Luzern, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung einer unverseiften Harz enthaltenden, im besonderen in der Papierfabrikation als Papierleim zu verwendenden Harzseife*. Die Harzseife wird durch Kochen von Harz und einer zu dessen vollständiger Verseifung nicht ausreichenden Menge Alkali unter erhöhtem Druck bei ununterbrochener rotierender und schüttelnder Bewegung der in Kochung befindlichen M. hergestellt. (Patentbl. 19. 43. DRP. 95 416. 4/12. 96.)

Plastische Massen. The Publishing, Advertising and Trading Syndicate Limited, London, *Dichtungsstoff*. Der Dichtungsstoff besteht aus mit Celluloidlag. imprägniertem, erforderlichenfalls mit Drahteinlage versehenem, zusammengerolltem Asbestgewebe. (Patentbl. 19. 113. DRP. 94 888. 9/7. 96.)

Vereinigte Gummiwarenfabriken Harburg-Wien vorm. Menier-J. N. Reithoffer, Wien, *Verfahren zur Erzielung von Weich- und Hartgummifabrikaten von besonderer Reinheit der Oberfläche mittels Aluminiums*. Die Reinheit der Oberfläche wird dadurch erreicht, daß das Formen und Vulkanisieren der Gummimasse zwischen Folien oder Blechen aus Aluminium, bezw. in Aluminiumformen vorgenommen wird. (Patentbl. 19. 97. DRP. 95 670. 5/1. 97.)

F. X. Servatius, Köln a. Rh., *Verfahren zur Dichtung von Schläuchen*. Die Schläuche werden mit einer Lag. von Leim mit oder ohne Zusatz von Glycerin auf der inneren Wandung überzogen, um zu verhüten, daß Kautschuk lösende Mittel den Schlauch angreifen. (Patentbl. 19. 111. DRP. 95 740. 11/6. 96.)

Ludwig Pastini-Cyrus, Niederlahnstein, *Verfahren zur Herstellung einer Dachbedeckung*. Mit Glycerin versetzter Gelatinelag. wird saures chromsaures Ammon und Ammoniak zugefügt und das so erhaltene Prod. in Verb. mit Geweben oder auch ohne solche in Platten von beliebiger Stärke getrocknet und soweit nötig belichtet. (Patentbl. 19. 111. DRP. 95 833. 27/10. 96.)

Lebach & Co., Berlin und **E. Nienstädt**, New-York, *Verfahren zur Herstellung plastischer Gegenstände*. Durch Pressung in erhitzten Formen wird ein Kern aus Harz und aus einem vegetabilischen Stoff, z. B. Papier, Holzstoff, Stroh, Torf etc. oder einem mineralischen Stoff, z. B. Asbest, hergestellt. Zur Herstellung einer Politur werden alsdann dünne Lagen, welche aus einem Gemisch von Harz mit einem anorganischen Füllmittel, z. B. Kreide, Thon, Schwerspat und ev. einem Farbstoff bestehen, aufgeschmolzen oder aufgepresst. (Patentbl. 19. 111. DRP. 95 884. 24/6. 96.)

Brenn- u. Leuchtstoffe. R. Kühn, Rorschach, Schweiz, *Acetylenentwickler*. Ein mit Carbid gefüllter Behälter (Korb) ist in dem Entwicklungsgefäß über dem Niveau der Entwickelungsflüssigkeit derart aufgehängt, daß er durch Öffnen des Gasauslasses ausgelöst wird und in das Wasser fällt. (Patentbl. 19. 58. DRP. 94 738. 5/5. 96.)

Raoul Pierre Pictet, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Acetylen unter Kühlung der Zersetzungsflüssigkeit*. Während der Einw. des Carbids auf W. soll durch Kühlmittel in dem Entwicklungsw. eine gleichbleibende niedrige Temperatur, welche $+10^{\circ}$ nicht übersteigen darf, aufrecht erhalten werden. Hierdurch sollen der sonst leicht eintretende Zerfall des Acetylen und damit verbundenen Wasserstoff-entw. sowie Explosionen im Entwickler wirksam vermieden werden. (Patentbl. 19. 58. DRP. 95 069. 11/2. 96.)

Georg Schimming, Charlottenburg, *Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff*. Bei dem bekannten Verf. zur Erzeugung von Wasserstoff durch Oxydation von Eisen mit Wasserdampf und Reduktion des gebildeten Oxyds mittels Generatorgasen sollen die letzteren durch die Wärme der den Reaktionsraum verlassenden Gase vorgewärmt werden. (Patentbl. 19. 58. DRP. 95 070. 4/6. 96.)

Georg Schimming, Charlottenburg, *Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff*. Bei dem bekannten Verf. zur Erzeugung von Wasserstoff durch Oxydation von Eisen mit Wasserdampf und Reduktion des gebildeten Oxyds durch Generatorgas wird zur Aufrechterhaltung einer gleichmäßig hohen Temperatur im Reaktionsraum ein Teil der Generatorgase bei Eintritt in den Reaktionsraum verbrannt. Um ein Zusammenschmelzen des Eisens zu verhüten, kann dabei eine Mischung des Eisens mit chemisch

unwirksamen, Wärme aufspeichernden Stoffen in dem Reaktionsraum vorgenommen werden. (Patentbl. 19. 58. DRP. 95 071. 4/6. 96.)

Friesche Algemeene Acetyleen Maatschappij „de Faam“, Sneek, Holland, Acetylenentwickler. Bei Acetyलगaserzeugern mit von der Gasometerglocke aus geregelter Überbrausung des Calciumcarbids wird ein Wasserablauf im Gaserzeuger in der Höhe des zur Aufnahme des Calciumcarbids dienenden Zwischenbodens angeordnet, so daß das Calciumcarbid nur von unten benetzt, nicht aber ertränkt werden kann, um zu verhindern, daß durch lange Nachentwicklung von Gas die Regelungsvorrichtung ungünstig beeinflusst wird. (Patentbl. 19. 58. DRP. 95 072. 5/6. 96.)

Gesellschaft für Acetylen-Gaslicht Basel, Basel, Apparat zur Entwicklung von Acetylen unter Druck. Apparate, die zur Erzeugung von Acetyलगas unter hohem Druck dienen sollen, und bei welchen das zur Zers. des Carbids erforderliche W. aus einem geschlossenen Behälter in den Gasentwickler allmählich eingelassen wird, bieten den Übelstand, daß beim Entleeren der im Entwickler verbleibenden Rückstände ein größeres Quantum unter hohem Druck im Entwickler und in den Verbb. desselben mit dem Vorratsbehälter befindlichen Acetyलगases nach außen entweicht und somit verloren geht. Um diesem Übelstande abzuweichen, wird zur Regelung des Wasserzutritts in den Entwickler ein Fünfweghahn benutzt, mittels dessen es möglich wird, das im Entwickler und in den Verbindungsrohren unter Druck befindliche Acetyलगas nach einem besonderen Sammelbehälter abzuleiten und in demselben aufzufangen, bevor die nach einer Operation im Entwickler verbleibenden Rückstände aus demselben entleert werden. (Patentbl. 19. 58. DRP. 95 078. 26/3. 97.)

Adolphe Bouvier, Lyon, Masse zur Herstellung eines Gemisches von Acetylen und Kohlensäure. Zur Herstellung einer festen M., welche unter Einw. von W. direkt ein Gemisch von Acetylen und Kohlens. in einem bestimmten Verhältnisse erzeugt, wird pulverisierte Kreide mit pulverisiertem Calciumcarbid gemengt und diese Mischung mit saurem Natriumsulfat zusammengeschmolzen. (Patentbl. 19. 77. DRP. 95 191. 23/6. 96.)

Nestor Bon, Bougival bei Paris, Acetyलगasentwickler mit aus mehreren Abteilungen bestehendem Carbidbehälter. Der Carbidbehälter besteht aus mehreren durch Überläufe verbundenen Abteilungen, von denen jede nicht mehr Carbid enthalten kann, als zu einer Füllung des Gasometers erforderlich ist. Diese Anordnungsweise hat zur Folge, daß, wenn man die Hähne zur Verbrauchsleitung schließt, nachdem man eine frische Menge von Carbid und W. miteinander in Berührung gebracht hat, alles Gas, das sich bei geschlossenen Hähnen bildet, in dem Gasometer aufgespeichert werden kann. (Patentbl. 19. 93. DRP. 95 541. 17/5. 96.)

Compagnie du Gaz Nouveau, Paris, Acetylenentwicklungsapparat. Die auf- und niedersteigenden Bewegungen einer Gasometerglocke werden auf einen Schwimmer übertragen, durch dessen Sinken und Steigen ein Steigen, bzw. Sinken des Wasserspiegels in einem Wasserbehälter bewirkt wird. Das steigende W. fließt durch Überlaufrohre in einer dem Gasometerstande entsprechenden Menge auf das in einem oder mehreren hintereinander geschalteten Gefäßen enthaltene Carbid, beim Sinken des Wasserspiegels hört dagegen der Wasserzufluß zum Carbid auf. (Patentbl. 19. 93. DRP. 95 678. 17/10. 96.)

Nahrungsmittel. Albert Heinemann, Berlin, Gefäß für Niederschläge absetzende Flüssigkeiten, insbesondere obergäriges Bier. (Patentbl. 19. 50. DRP. 94 742. 17/10. 96.)

Wilhelm Josten Söhne, Neufs, Viehfutterdämpfer. (Patentbl. 19. 115. DRP. 95 195. 6/4. 97.)

Camille Ameys, Iseghem, Belgien, Verfahren zum Sterilisieren von Flüssigkeiten in verstopelten Flaschen. Das Sterilisieren von Flüssigkeiten in verstopelten Flaschen geschieht in der Weise, daß zwischen Stöpsel und Flaschenhals eine zusammengefaltete und event. nach außen umgebogene Nadel eingefügt und nach beendeter Erwärmung der Flüssigkeit herausgezogen wird. (Patentbl. 19. 115. DRP. 95 418. 26/1. 97.)

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band I.

Nr. 12.

23. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt, *Über die gefärbten Alkalihalogenide.* Vff. hatten auf Grund ihrer Verss. über die Lumineszenz von anorganischen Salzen und festen Legg. die Nachfarben, d. h. die Färbung von Salzen unter der Einw. von Kathodenstrahlen aus der B. von Subchloriden erklärt, u. zum Beweis auf das Auftreten einer alkal. Rk. in den durch die Kathodenstrahlen veränderten Salzen hingewiesen. Da gegen die Verss. wie gegen ihre Deutung verschiedene Einwände erhoben wurden, haben Vff. ihre Unterss. wieder aufgenommen, dabei aber die früheren Resultate bestätigt gefunden. Ganz reine Salze (NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ) zeigten genau die gleiche charakteristische Nachfarbe, wie die eisenhaltigen; ein Gehalt an Eisen verursacht also nicht die Nachfarben. An den untersuchten Salzen liefs sich stets nach längerer Behandlung alkal. Rk. und Ohlorentw. nachweisen, ihre wesentlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften sind die gleichen, wie diejenigen der auf chemischem Wege durch Behandeln mit Alkalimetall gewonnenen Körper, wenn naturgemäfs auch kleine Unterschiede, z. B. hinsichtlich der Thermo- und Lyolumineszenz sich zeigen. Entgegen der Hypothese von ELSTER u. GETTEL, die feste Legg. der Metalle in den Salzen annehmen, schreiben Vff. die Färbungen ganz und gar der B. von Subchloriden zu. Vff. machen noch Angaben über die Absorptionsspektren, Lichtempfindlichkeit, chemischen Eigenschaften der gefärbten Salze, sowie über negative Verss., die sie angestellt, um den Zusammenhang zwischen der Färbung der natürlich vorkommenden Steinsalz- und Sylvinkristalle und der unter der Einw. der Kathodenstrahlen gefärbten Salze zu erklären. (WIEDEMANN's Ann. 64. 78—91. [24/11. 1897].)

ROTH.

H. Muraoka und M. Kasuya, *Das Johanniskäferlicht und die Wirkung der Dämpfe von festen und flüssigen Körpern auf photographische Platten.* Vff. haben die Unterss. über das Johanniskäferlicht fortgesetzt, sie fanden ein völlig kontinuierliches Spektrum ohne irgendwelche helle oder dunkle Linien. Bei Wiederholung früherer Verss. (WIEDEMANN's Ann. 59. 773) kamen Vff. zu nicht ganz übereinstimmenden Resultaten, und es schien, als ob einige Erscheinungen noch anderen Ursachen als allein der Wirkung der filtrierten Käferstrahlen zuzuschreiben wären. Die Vermutung von G. G. STOKES, dafs Elektrizität hierbei eine Rolle spielt, bestätigte sich nicht, gab aber den Vff. Veranlassung, ausser der Strahlenwirkung noch nach einer zweiten Ursache zu suchen, und glauben sie, eine solche in der Verdampfung gewisser Stoffe von der Oberfläche der bei der Photographie benutzten Gegenstände gefunden zu haben. Vff. untersuchten die Wirkung flüchtiger Gegenstände auf eine photographische Platte; es ergab sich, dafs besonders Harz stark schwärzend wirkt. Daher sind die früher an Holzplatten beobachteten Erscheinungen nicht durch die Verschiedenheit der Filtersubstanzen, sondern durch die Wirkung der Harzdämpfe zu erklären. Wenn nämlich die Wirkung der filtrierten Käferstrahlen gröfser ist, als die des Harzes, so erscheinen die Fasern heller, als die weichen Stellen, und umgekehrt. Holzplatten ohne Johanniskäfer wirkten in 3 bis 5 Tagen auf photographische Platten, indem die Stelle unter den Fasern dunkler wurde; trennt man aber nach STOKES die Holzplatte von der photographischen mittels

einer dünnen Glimmerplatte, so werden die Fasern heller, indem die Strahlenwirkung auftritt. Vff. schreiben auch den Einfluss von Zink, Kadmium und Magnesium auf photographische Platten der Wirkung der Dämpfe zu, die sich von den Körperoberflächen verflüchtigen, doch machen sie auf einige Erscheinungen aufmerksam, die sich in dieser Weise allerdings kaum erklären lassen. (WIEDEMANN's Ann. 64. 186 bis 192. [24/11. 1897.] Physik. Inst. Daisau Kotogakko in Kioto.) ROTH.

Percy Frankland und Thomas Stewart Patterson, *Einfluss der Mono-, Di- und Trichloracetylgruppen auf das Drehungsvermögen von Methyl- u. Äthylglyceraten und Tartraten*. Um den Einfluss von Halogenen, die von dem asymmetrischen Kohlenstoff weit entfernt sind, auf das Drehungsvermögen zu untersuchen, wurden die Mono-, Di- und Trichloracetylgruppe in die Methyl- und Äthylester der Weina- und Glycerins. eingeführt. Die Säurechloride wurden durch Erhitzung der Halogensubstituierten Essigsäuren mit Phosphorsäureanhydrid im Chlorwasserstoffstrome dargestellt. Es konnten in die Ester immer zwei Acidylgruppen eingeführt werden, und nur in die Tartrate konnte nur eine Trichloracetylgruppe eingeführt werden. Folgende Drehungsvermögen, Kp. bei den angegebenen Drucken und F. der Verbb. wurden bestimmt:

	$[\alpha]_D^{15}$. Grade	$[\alpha]_D^{100}$. Grade	Milli- meter	Kp. Grade	F. Grade
Methylglycerat	— 4,80	— 8,31	—	—	—
Methyldiacetylgycerat	—12,04	—19,24	—	—	—
Methyldimonochloracetylgycerat	—12,91	—17,99	15	197	43—44
Methyldidichloracetylgycerat	—13,96	—17,18	20	207	—
Methylditrichloracetylgycerat	—14,20	—15,30	15	199—200	—
Äthylglycerat	— 9,18	—12,55	—	—	—
Äthylidiacetylgycerat	—16,31	—23,09	—	—	—
Äthylmonochloracetylgycerat	—16,80	—22,08	15	198	—
Äthylidichloracetylgycerat	—18,20	—21,10	15	203	—
Äthyliditrichloracetylgycerat	—18,70	—18,40	15	202	—
Methyltartrat	+ 2,14	+ 5,99	—	—	48
Methyldiacetyltartrat	—	—	—	—	103
Methyldimonochloracetyltartrat	— 0,62	+ 2,57	18	217	55
Methyldidichloracetyltartrat	+11,9	+10,9	15	220—221	64—65
Methylmonotrichloracetyltartrat	+ 8,4	+10,15	—	—	79—80
Äthyltartrat	+ 7,66	+13,29	—	—	—
Äthylidiacetyltartrat	—	—	—	—	66,5
Äthylmonochloracetyltartrat	+ 7,67	+11,81	15	217	27
Äthylidichloracetyltartrat	+16,3	+17,08	15	225	—
Äthylmonotrichloracetyltartrat	+15,5	+17,6	16	185	—

Die Angaben für die Drehungen der Methyl- und Äthylglycerate und Diacetylgycerate wurden aus den Zahlen von FRANKLAND und MAC GREGOR (J. Chem. Soc. London 65. 768; C. 94. II. 403) berechnet. $[\alpha]_D^{20}$ des Methyldiacetyltartrats ist in der Leg. in abs. A. —15,1°. Die Angaben von FREUNDLER über die Drehungen der Methyl- und Äthyläther der Dimonochloracetylweinsäure widersprechen den Bestimmungen der Vff., die deshalb diese Verbb. nochmals darstellten, wobei sie dieselben Resultate erhielten wie früher. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 188. 28—29. [3/2.*].) BODLÄNDER.

Percy Frankland u. Andrew Turnbull, *Die Drehung der Äthyl- und Methyl-dimonochloracetyltartrate*. Der Äthylester wurde zweimal unter Benutzung verschiedener Präparate von Monochloracetylchlorid und Äthyltartrat dargestellt; die Prodd. hatten $[\alpha]_D^{20} + 7,90^\circ$ u. $[\alpha]_D^{20} + 7,76^\circ$. Nach der Krystallisation des Esters, F. 27°, ergab sich $[\alpha]_D^{20} + 7,61^\circ$. Der Methylester wurde gleichfalls wiederholt dargestellt;

F. 55°, $[\alpha]_D^{20} - 0,68^\circ$. Der *Monomono-chloracetylweinsäureäthylester* hat $[\alpha]_D^{20} + 11,44^\circ$. Es ist möglich, daß die von FREUNDLER erhaltenen höheren Werte für den Dimono-chloracetylweinsäureäthylester auf Beimengung des Monoesters zurückzuführen sind. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 188. 29—30. [3/2.].) BODLÄNDER.

Sigalas, Kritische Lösungstemperatur; Versuche von Crismer. (Vergl. C. 97. I. 1254. 1255.) Vf. bringt einen Auszug aus den CRISMER'schen Vorlesungen über angewandte Physik. — Zur Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur im geschlossenen Rohr bedient sich CRISMER der in der Fig. versinnlichten, ohne weiteres verständlichen Vorrichtung. In ein 5—6 mm weites Röhrchen *B*, das unten geschlossen, oben zu einem dünnen Röhrchen ausgezogen ist, bringt man mittels ausgezogener Pipette eine kleine Menge des Körpers *A* u. schichtet darüber ca. das doppelte Vol. *A*. und schmilzt das Rohr zu. Man erhitzt nun in einem Bade von H_2SO_4 , Glycerin, Vaseline etc. und notiert den Punkt, wo der Meniskus von *A* eben wird. Als dann hebt man Thermometer samt Röhrchen aus dem Bade heraus, kehrt die Vorrichtung 2—3 mal schnell um und erhält eine homogene Fl., wie sie Fig. *B* zeigt. Man taucht die Vorrichtung nun wieder in das Bad ein, um eine plötzliche Abkühlung zu vermeiden, löscht die Flamme 5—10° über dem Punkt, wo der Meniskus eben wurde, und läßt von da ab allmählich erkalten. Bei einer bestimmten Temperatur trübt sich die homogene Leg., und es tritt der Meniskus von *A* wieder auf. Diese Temperatur wird als kritische Lösungstemperatur bezeichnet. CRISMER fand unter Benutzung von *A*. ($D^{15.5}$ 0,8195) als Lösungsmittel folgende kritische Lösungstemperaturen:

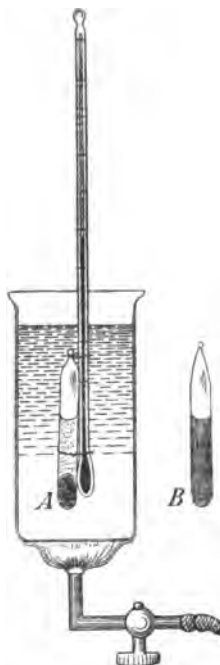


Fig. 53.

Substanz	Grade	Substanz	Grade
Frisches reines Butterfett	100	Olivöl	123
Oleomargarine	125	Rohes Rüböl	136
Margarine	123,5	Raffiniertes Rüböl	132,5
Erdnußöl	123	Hanföl	97
Baumwollsaamenöl	115,5	Mohnöl	113
Sesamöl	120	Ricinusöl	111,5
(Süß-)Mandelöl	120	Verharztes Leinöl	70
Kakaobutter	126,5	Gelbes Wachs	131
Kokosbutter	4	Carnaubawachs	154
Schmalz	124	Japanwachs	96,5—100
Wallrat	117	Ozokerit	175
Weißes Wachs 1.	129	Petroleum	91
Weißes Wachs 2.	144	Terpentinöl	14

Auch bei äth. Ölen leistet das Verf. gute Dienste. Über die Änderungen der kritischen Lösungstemperatur mit der Zunahme des Säuregrades wurde bereits referiert (C. 97. I. 1255), ebenso über die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur im offenen Rohr. (Ann. Chim. anal. appl. 3. 2—6. 15/1. Bordeaux.) HEFELM.

N. Menschutkin, *Untersuchungen über die Beeinflussung der Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen mit offener u. geschlossener Kette durch Seitenketten*. Teil I. *Über den Einfluss der Seitenketten auf die Umsetzungsgeschwindigkeit isomerer Grenzverbindungen*. Derselbe wurde studiert an den Rkk.: A. der Umsetzung von Allyl- und Methylbromid mit primären Aminen, und B. der Esterifizierung der Alkohole mit Essigsäureanhydrid.

A. Geschwindigkeit der Wechselwirkung zwischen Allylbromid und primären Aminen (vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27. 96). 2 Teile des Amins werden mit 3 Tln. Allylbromid und 15 Teilen Bzl. auf 100° erwärmt. Die gebildete HBr wird mit AgNO₃ und K₂CrO₄ zurücktitriert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird berechnet nach:

$$k = \log \frac{A - \frac{x}{2}}{A - x} \cdot \frac{1}{t}.$$

Behufs Zusammenstellung der so berechneten k werden die Verbb. nach den längsten Ketten (wie für die Genfer Nomenklatur) angeordnet, und die C-Atome von

Tabelle I.

Konstanten der Umsetzungsgeschwindigkeit der primären Amine mit Allylbromid:

	H ₂ N·CH ₂ 8302	H ₂ N·CH ₂ · CH ₃ 3807	H ₂ N(CH ₂) ₂ · CH ₃ 3783	H ₂ N(CH ₂) ₃ · CH ₃ 3886	H ₂ N(CH ₂) ₄ · CH ₃ 3790	H ₂ N· (CH ₂) ₅ ·CH ₃ 3537
γ					H ₂ N·CH ₂ ·CH ₂ ·CH—CH ₃ CH ₃	
β				H ₂ N·CH ₂ · CH·CH ₃ CH ₃ 2759	H ₂ N·CH ₂ ·CH·CH ₂ ·CH ₃ CH ₃ 2985	
α			H ₂ N·CH·CH ₃ CH ₃ 1257	H ₂ N·CH·CH ₂ ·CH ₃ CH ₃ 1240	H ₂ N·CH·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃ CH ₃ 1189	
α'					H ₂ N·CH·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃ CH ₃ 672	
$\alpha\beta$					H ₂ N·CH·CH·CH ₂ ·CH ₃ CH ₃ CH ₃ 586	
$\beta\beta$					H ₂ N·CH ₂ ·C—CH ₃ CH ₃	
$\alpha\alpha$				H ₂ N—C—CH ₃ CH ₃ 314	H ₂ N—C—CH ₂ —CH ₃ CH ₃ 270	

der charakterisierenden Gruppe aus mit α , β , γ ... etc., die Äthylgruppe — mit α' , β' , γ' ... etc. angedeutet.

1. Eigenschaften der offenen Kette. k ist für die Amine mit offener Kette bei Einw. von Methylbromid stets um einige Male (4—5 und darüber) größer, als bei Einw. von Methylbromid:

	k für CH_3Br	k für $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$
$\text{NH}_2 \cdot \text{OH}_2$	31910	8302
$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}_2$	15215	3783
$\text{NH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	5091	1200
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1822	314.

(Weitere Daten cf. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27. 925).

2. Hauptkette und ihre Eigenschaften. Von $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ zu $\text{OH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ändert sich k bedeutend; ein weiterer Anwachs um OH_2 ist auf Verringerung von k von sehr geringem Einfluß. Es bewährt sich diese Regel für normale sowohl wie für verzweigte Ketten. — 3. Einfluß der Seitenketten. Für Amine normaler Struktur ist k größer als für alle anderen Isomeren, die eine verzweigte Kette haben. Die Seitenketten verringern den Wert von k proportional ihrer Größe und Anzahl, und umgekehrt proportional ihrem Abstände von $-\text{NH}_2$.

B. Esterifikationskonstanten der Alkohole:

	$\text{HO} \cdot \text{CH}_3$ 11180	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ 5420	$\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$ 4800	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$ 4650	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$ 3930
β				$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ 4010	
α			$\text{HO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ 1480	$\text{HO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ 1230	$\text{HO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ 916
$\alpha\alpha$				$\text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ 91	

Die Änderungen von k zeigen in diesem Falle dieselbe Gesetzmäßigkeit, wie in A. (cf. Journ. russ. phys.-Chem. Ges. 18. 355).

C. Die Esterifikationskonstanten der substituierten Alkohole sind in ihren Änderungen nicht nur von der chemischen Natur der Substituenten (CH_3 , $\text{CO} \cdot \text{O}$, CN , Cl), sondern auch von ihrer Zahl und Entfernung von OH abhängig:

$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	$\text{HO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$
$k = 1130$	523	34.

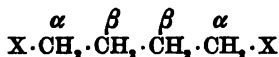
Als Analogon führt Vf. das Verhalten der Acetondicarbon. u. ihrer Homologen gegen PCl_5 an, dessen Einw. durch Einführung von CH_3 -Gruppen geschwächt und

dann völlig aufgehoben wird (PETRENKO-KRITZSCHENKO, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27. 197).

Im beigelegten Laboratoriumsjournal werden die verifizierten KKp. der Amine und deren Verhalten gegen Alkylbromide angegeben; teils neu dargestellt, teils von bekanntem abweichend befunden wurden: *Isopropylamin*, Kp. 33—34°. — *Isobutylamin*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_3$, Kp. 57,5°. — α -*Butylamin*, D_{20} , 0,718. — α -*Butylamin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{NH}_2$, D_{15} , 0,6931. — *N-Pentylamin*. Darst. nach HOFMANN aus Kapronsäureamid, Kp. 104°; D , 0,7662. — α -*Pentylamin*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, aus Propylmethylketon, Kp. 92°; $\text{D}_{15,5}$, 0,7417. — α' -*Pentylamin*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus Diäthylketon, Kp. 90—91°; $\text{D}_{17,5}$, 0,7478. — α - α' -*Pentylamin*, Kp. 78,5°; $\text{D}_{15,5}$, 0,7475. — α - β -*Pentylamin*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2$, aus Isopropylmethylketon, Kp. 83—84°; D , 0,7574. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 444—56. August 1897. St. Petersburg.)

PINKUS.

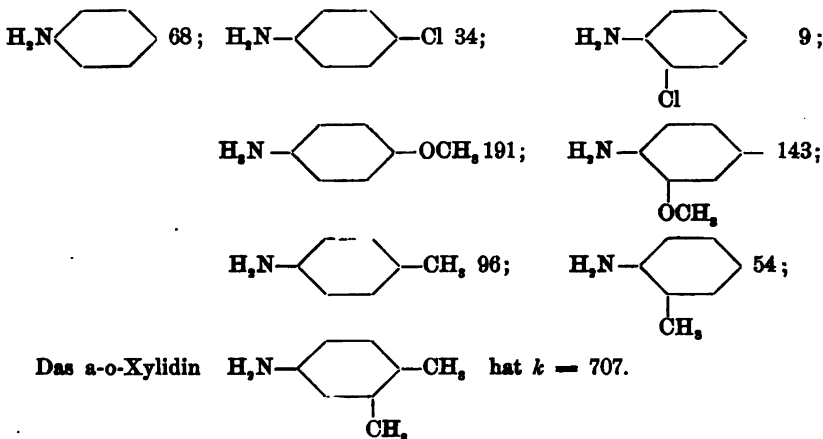
N. Menshutkin, *Untersuchungen über die Beeinflussung der Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen mit offener u. geschlossener Kette durch Seitenketten*. Teil II. *Über Regelmäßigkeit der Siedetemperaturen isomerer Grenzverbindungen in Abhängigkeit von der Struktur ihrer Ketten* wurde bereits berichtet (kurzes Referat C. 97. II. 1067). Die Faktoren, von denen die Kp. besagter Verb. beeinflusst werden, scheinen dieselben wie in Teil I. der Unters. zu sein. Bestätigung liefern die Kp. der Amylalkohole, der Hexylalkohole, der Grenzalkohole von C_6 bis C_7 ; von Amylderivaten die Jodide, Essigester, Amine und SS.; von den Verb. des Typus:



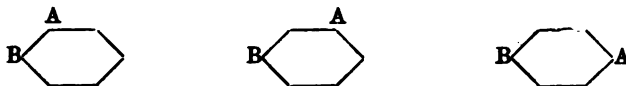
die Butylendibromide, Butylenglykole und Hexane (Dimethylbutylene). — Das bequemste Material liefern die Alkohole, da in der Normalreihe die Kp. für jedes CH_2 um 20°, bei den niedrigst siedenden zugehörigen jedoch nur um 14—15° ansteigen, und sich daher mit wachsender Zahl der Isomeren der Spielraum zwischen dem höchst- und dem niedrigstsiedenden vergrößert. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 457—66.)

PINKUS.

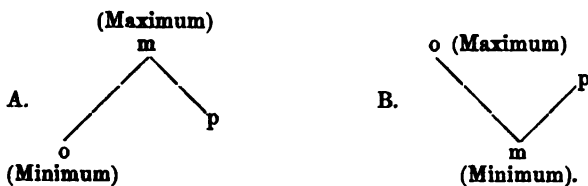
N. Menshutkin, *Untersuchungen über die Beeinflussung der Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen mit offener u. geschlossener Kette durch Seitenketten*. Teil III. *Über den Einfluss der Seitenketten auf die Verteilung der Umsetzungsgeschwindigkeit im Benzolring*. 1. Einfluss des chemischen Charakters der Seitenkette (k für Einw. von Allylbromid):



2. Typen der Geschwindigkeitsverteilung im Benzolkern. Biderivate. Die relative Lage der Substituenten (gleich oder verschieden) wird bezeichnet w. f.



Typus 1. Die Änderungen von k lassen sich durch folgende zwei einander direkt entgegengesetzte, zwei distinkten Reaktionsrichtungen zugehörige Schemata ausdrücken:



A.

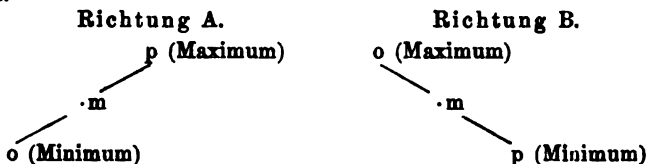
o-Toluidin	54
m-Toluidin	445
p-Toluidin	96

B.

o-Nitrobrombenzol	88,8%
m-Nitrobrombenzol	0 %
p-Nitrobrombenzol	21,7%

(Für B. wurde die Einw. von Dipropylamin 45 Minuten im Nitrobenzoldampf beobachtet und k in % ausgedrückt.)

Typus 2.



A. Umsetzung mit Allylbromid.

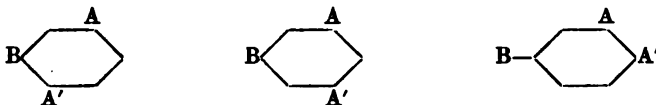
o-Chloranilin	9
m-Chloranilin	23
p-Chloranilin	34

A. Zers. der Tolylsuccinimide durch NaOH bei 25° (MIOLATI und LORTI. R. Accademia dei Lincei)

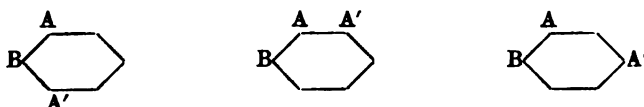
o—	8558; m— 10 980; p— 11 200.
----	-----------------------------

Ein Beispiel für Richtung B. geben die *Dissociationskonstanten* der aromatischen SS., zumal der Cl- und der Oxybenzoes. — *Triderivate*. In bezug auf das eine als fixiert zu betrachtende Substituens verhalten sich die übrigen zwei w. f.

Metagruppe:



Orthogruppe:



Die hiermit angezeigte Analogie in der B. der Triderivate mit den Biderivaten wiederholt sich in der analogen Regelmäßigkeit der Geschwindigkeitsverteilung:

Xylylsuccinimide (nach MIOLATI) (Einw. von NaOH):

Orthogruppe: o-o 1571; o-m 8147; o-p 8653 (Typus 2 Richtung A).

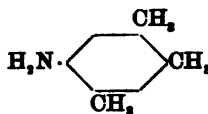
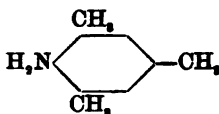
Metagruppe: m-o 8757; m-m 11450; m-p 12700 (Typus 2 Richtung A).

Xylidine (Einw. von Allylbromid):

Orthogruppe: o-o 129; o-m 400; o-p 235 (Typus 1 Richtung A).

Metagruppe: m-o 185; m-m 209; m-p 707 (Typus 2 Richtung A).

Tetraderivate: Mesidin 115; Cumidin 174:



Vf. erstreckt die auf Grund des obigen gewonnene Anschauung auf Erklärung des Verhaltens der bi-orthosubstituierten Benzolcarbonss., wie auch der dirigierenden Wirkung der Substituenten im Benzolring. Die Einw. von Cl und Br auf Bzl. und Toluol, das Nitrieren von Monohalogenbenzolen und Toluol verläuft nach Typus 1 Richtung B u. s. f. Für die vollständige Deutung dieses Verhaltens hält Vf. sowohl die KEKULÉ'sche (für Typus 1), wie auch die Diagonalfornel (für Typus 2) notwendig. Von den Bindungen absehend, zeugt dies Verhalten weiterhin für die vollkommen symmetrische Struktur des Benzolringes u. die Gleichartigkeit der relativen Stellungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2966—75. 10/1. [8/12. 1897.]; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 616—31. Petersburg.)

PINKUS.

A. Reychler, *Osmotischer Druck und Kryoskopie*. Der Vf. entwickelt sachgemäß die Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht des gel. Stoffes und den osmotischen Größen (Dampfdruck- u. Gefrierpunkts erniedrigung, Siedepunkterhöhung, Gaskonstante, Schmelzwärme). Er zeigt, daß die von VAN'T HOFF aufgestellten Beziehungen keinen Schluss auf die Association des Lösungsmittels gestatten, und daß die entgegengesetzten Folgerungen von CROMPTON falsch sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 102—6. 5/2.)

BODLÄNDER.

Theodore William Richards, *Die Beziehung des Geschmacks von Säuren zu ihrem Dissociationsgrad*. Der saure Geschmack, welcher allen SS. gemeinsam ist, muß wahrscheinlich auf ihre Wasserstoffionen zurückgeführt werden. Der Vf. stellte fest, daß 0,05 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Salzs. in 10 ccm ganz reinem W. nicht mehr durch den Geschmack erkannt werden, wohl aber deutlich 0,1 ccm und mehr. Die Reihenfolge der Acidität von W., das in 30 ccm 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Salzs. enthält, ließ sich ohne weiteres durch den Geschmack ermitteln, unsicher aber die Reihenfolge von Legg. von 0,3, 0,4, 0,5 u. 0,6 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-S. in 30 ccm W. Die Grenze der Wahrnehmbarkeit des sauren Geschmacks liegt für Schwefels., Salpeters. und Bromwasserstoffs. etwas unter $\frac{1}{1000}$ -Normal. Die Neutralisation sehr verd. Säurelegg. wird durch den Geschmack leicht erkannt, und man kann nach mitgeteilten Belegzahlen rein durch den Geschmack eine Minerals. bis auf $\pm 0,9\%$ genau titrieren. Weins. schmeckt weniger sauer als eine gleich starke Legg. von Minerals., Citronens. weniger sauer als Weins. und Essigs. weniger sauer als Citronensäure. Indessen ist hier die Übereinstimmung mit der Theorie nur qualitativ, da $\frac{1}{100}$ normale Essigs. so stark sauer erschien wie eine $\frac{1}{1000}$ normale Salzs., während nach der Leitfähigkeit die Dissociation einer solchen Essigs. $\frac{1}{14}$ von der Dissociation der Salzs. ist. Der Einfluß von Neutralsalzen steht im Einklang mit der Theorie, insofern Chlornatrium den sauren Geschmack der Salzs. nicht verringert, wohl aber Natriumacetat den sauren Geschmack der Essigs. oder der Salzs. Legg. von reinem CO₂ würden unangenehm sauer schmecken, auch wenn keine Minerals. darin enthalten wären, u. aus diesem

Grunde wird wohl in der Praxis dem kohlensauren W. Mononatriumcarbonat zugesetzt. Den Einfluß von Hydroxylgruppen auf den Geschmack hat der Vf. nicht untersucht. (Amer. Chem. J. 20. 121—26. Februar. Harvard College.) BODLÄNDER.

Clarence L. Speyers, *Molekulargewichte einiger Kohlenstoffverbindungen in Lösungen*. Für die Legg. der Substanzen, deren Lösungswärmen der Vf. früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 146; C. 96. I. 684) festgestellt hat, wurde das Molekulargewicht bei niedrigen Temperaturen durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung unter vermindertem Druck ermittelt. (Fig. 54.) Das Siedegefaß *c* enthält bei *l* Stücke Platinblech und trägt das Thermometer *d*. Der Rückflußkühler *b* ist durch den Quecksilberverschluß *a* mit der Luftpumpe verbunden. Beim Heben des Niveaugefäßes *j* treibt das Quecksilber einen Glasstab *γ* vor sich her, durch welchen Pastillen *e* aus der zu untersuchenden Substanz in die Lsg. geworfen werden. Das Gefäß *h* verhindert, daß Luftblasen in das Rohr gelangen; die von *j* aus mitgerissene Luft kann bei *i* ausgelassen werden. Der Quecksilberverschluß *g* sichert die Kautschukverb.

Die molekulare Siedepunkterhöhung *K* ergibt sich aus der Siedepunkterhöhung *K*₀ bei der Temperatur *T*₀ des Kp. unter atmosphärischem Druck nach der Gleichung:

$$K = K_0 \frac{0,02 T_0^3 q_0}{T_0^3 q}$$

*q*₀ ist die Verdampfungswärme bei *T*₀, *q* die Verdampfungswärme bei *T*. Sie ist für verschiedene Temperaturen nur bei Chlf., Methylalkohol und W. bestimmt. Diese Werte ergeben aber nur bei Legg. in Chlf. gute Zahlen für das Molekulargewicht, während bei Methylalkohol und W. als Lösungsmittel die aus *q* berechneten Werte von *K* falsche Molekulargewichtszahlen ergeben. Es wurde daher *K* in allen Fällen empirisch aus der Siedepunkterhöhung einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht, Harnstoff oder Naphtalin, berechnet.

Es wurden die Molekulargewichte bei verschiedenen Temperaturen unter verminderten Drucken nach der Siedepunktmethode in folgenden Lösungsmitteln bestimmt: Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Chlf. und Toluol. Gelöste Stoffe waren Harnstoff, Resorcin, Succinimid, Mannit, Urethan, Acetanilid, Acenaphthen, Naphtalin, Benzamid, p-Toluidin, Phenanthren. Die Zahlen für die Molekulargewichte stimmen, wenn die empirischen Konstanten eingesetzt werden, meist ziemlich gut mit den auf anderen Wegen ermittelten Zahlen überein. Doch treten auch erhebliche Abweichungen hervor, z. B. beim Acetanilid, dessen Molekulargewichtszahlen bei 26,3° in Chlf. mit der Konzentration von 151—240 stiegen, während das wirkliche Molekulargewicht 135 ist. In Äthyl- und Methylalkohol weicht das bei niedrigen Temperaturen beobachtete Molekulargewicht nicht erheblich von dem theoretischen Werte ab. (The Journ. of Physical Chem. 1. 766—83. Rutgers College.) BODLÄNDER.

W. B. Orndorff und H. G. Carrell, *Die Dampfdruckmethode der Bestimmung von Molekulargewichten*. Es wurde geprüft, ob sich die Methode von WILL u. BREDIG

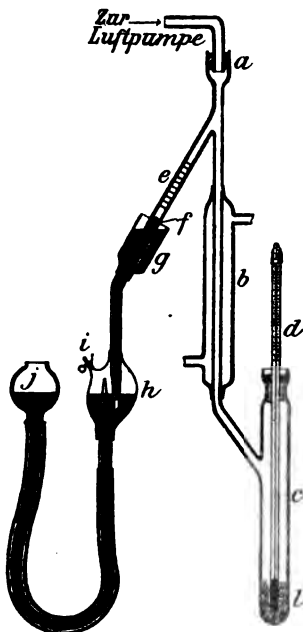


Fig. 54.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1084; C. 89. II. 172) so vereinfachen läßt, daß sie für Molekulargewichtsbestimmungen bequem verwendbar wird. Es wird Luft durch LIEBIG'sche Absorptionsapparate geprefst, die alkoh. Lsgg. von bekanntem Gehalt enthalten, und darauf durch ebensolche Apparate mit dem reinen Lösungsmittel. Die Gewichtsverluste von Lsg. u. Lösungsmittel s u. s' ergeben das Molekulargewicht M der gel. Substanz nach der Formel:

$$M = \frac{46 g s'}{100 s},$$

wenn g die Anzahl Gramm gel. Substanz in 100 g A. sind. Es wurde die Anwendung eines Thermostaten vermieden, so daß die zu wägenden Gefäße, ohne in eine Heizfl. zu tauchen, sich bei Zimmertemperatur in Luft befanden. Es werden hierdurch die Wägungen bequemer u. sicherer. Bestimmungen bei Harnstoff, Urethan, Nitrobenzol und Diphenylamin ergaben eine Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten bis auf etwa 15%. Beim Phenol wurde 66—79 statt 94 gefunden, beim α -Nitronaphtalin 145 u. 154 statt 173. Die Unters. wird fortgesetzt. (The Journ. of Physical Chem. 1. 753—59. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Wilder D. Bancroft, *Ternäre Mischungen III.* Es werden die Gleichgewichte in fl. Mischungen aus zwei mit einander nicht mischbaren Fl. mit einer dritten, die mit beiden mischbar ist, diskutiert, z. B. in den Systemen, die Amylalkohol, Äthylalkohol und W. enthalten. Mit Hilfe des Dreiecksdiagramms (vgl. The Journ. of Physical Chem. 1. 403; C. 97. I. 961) wird ein Schema für die graphische Darst. solcher Systeme gegeben. Der Vf. hat früher für die Gleichgewichte in solchen Systemen eine Formel aufgestellt, deren Konstanten verschieden sind, wenn das eine oder das andere Lösungsmittel überwiegt. Es wird an dem Schema gezeigt, daß der Wechsel in den Konstanten an bestimmten Stellen der Mischungsreihe mit den Forderungen der Phasenregel nicht im Widerspruch steht. (The Journ. of Physical Chem. 1. 760—65. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Oliver W. Brown, *Löslichkeit und Siedepunkt.* Der Kp. von 50%ig. A. wird durch Chlorkalium nicht erhöht, sondern erniedrigt, und zwar der Konzentration proportional für je 1 g in 100 g Lsg. um 0,1°. Harnstoff, welcher sowohl in W. wie in A. l. ist, erhöht den Kp. von 50%igem A. Die molekulare Siedepunkterhöhung sinkt bei steigender Konzentration, scheint aber durch ein Minimum zu gehen. (The Journ. of Physical Chem. 1. 784—86. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

C. E. Linebarger, *Die Oberflächenspannungen wässriger Lösungen von Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure.* Mittels des früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 514; C. 96. II. 230) von ihm konstruierten Apparates bestimmt Vf. die Oberflächenspannungen von Lsgg. von Oxals., Weins. u. Citronens. Bezüglich der Resultate muß auf die im Original gegebenen Kurven verwiesen werden. Für Oxals. u. Citronens. nimmt die Oberflächenspannung mit wachsender Konzentration ab. Die Kurve für Citronens. wird für Konzentrationen von 35—65% parallel der X-Achse, d. h. die Oberflächenspannung ist innerhalb dieser Grenzen unabhängig von der Konzentration. Für Weins. wächst die Oberflächenspannung mit der Konzentration. Die Erklärung des Verhaltens dieser SS. ist wahrscheinlich in der molekularen Polymerisation u. elektrolytischen Dissociation in wss. Lsg. zu suchen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 128—30. Februar. [5/1.]) POSNER.

N. Menshutkin, *Über die Regelmäßigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen.* Bezüglich der Prioritätsreklamationen A. NAUMANN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 30; C. 98. I. 549) bemerkt Vf., daß er in seiner Arbeit über den in der Überschrift genannten Gegenstand (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2784; C.

98. I. 597) von ganz anderen Gesichtspunkten ausgegangen ist, als seinerzeit NAUMANN, welcher auch keineswegs „im wesentlichen“ die vom Vf. jetzt aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten schon früher erkannt hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 313—14. 28/2. [6/2.].) STELZNER.

Anorganische Chemie.

J. H. Kastle und W. A. Beatty, *Über den Einfluss des Lichtes auf die Verbindung von Wasserstoff und Brom bei hohen Temperaturen.* Während bei gewöhnlicher Temperatur weder im Licht, noch im Dunkeln eine Vereinigung von Brom mit Wasserstoff erfolgt, wird bei 200° die Vereinigung durch das Licht herbeigeführt. Die Verss. erfolgten im Dampf von o-Toluidin, Kp. 196°. Es wurden Glaskugeln mit dem Gasgemisch, welches Wasserstoff im Überschuss enthielt, gefüllt. Die Menge des in Rk. getretenen Gemisches wurde nur nach der Farbe geschätzt. Im Dunkeln erfolgt bei 196° die Vereinigung beider Gase äußerst langsam, im Sonnenlicht sehr schnell. Die umgesetzte Menge scheint der Exponierungsdauer proportional zu sein. Auch bei 100° scheint im Licht eine Vereinigung von Brom und Wasserstoff zu erfolgen. (Amer. Chem. J. 20. 159—63. Februar. Lexington. State College of Kentucky.)

BODLÄNDER.

William Ramsay und Morris W. Travers, *Die Homogenität des Heliums.* Während es RAMSAY und COLLIE (Proc. Royal Soc. London 60. 206; C. 96. I. 738) nicht gelungen war, das Argon durch Diffusion in Bestandteile von verschiedenem D. zu zerlegen, hatten sie aus Helium zwei Fraktionen von verschiedenem D. abgeschieden. Diese Verss. wurden unter Anwendung eines neuen Diffusionsapparates, der eine sehr häufige Wiederholung der Fraktionierung durch Diffusion gestattete, fortgesetzt. In diesem Apparate konnte schon nach 24 Diffusionen die Luft in zwei Fraktionen mit 17,37 und 22,03% Sauerstoff zerlegt werden. Eine Zerlegung von reinem, aus Ammoniumnitrit dargestellten Stickstoff in mehrere Fraktionen gelang auch nach vielfacher Wiederholung der Verss. nicht; es ist also ausgeschlossen, daß Stickstoff aus einem Gemisch leichter und schwererer Moleküle besteht. Helium aus Samarskit und Cleveit konnte durch sehr häufige fraktionierte Diffusion in zwei Gase zerlegt werden, von denen das leichtere sein D. auch nach mehrfach wiederholter Diffusion nicht mehr änderte. Es besteht also aus reinem Helium; das Gas hat D. 1,98, bezogen auf Wasserstoff = 1, und die Brechung 0,1238, bezogen auf Luft = 1. Die schwerere Fraktion konnte nicht auf konstantes D. gebracht werden. Sie hatte zuletzt D. 2,275 und die Brechung 0,1327. Das Gas gab deutlich die Heliumlinien und daneben schwach die Argonlinien. Das Gas enthält noch 1 bis 1,5% Argon, das sich aus den meisten Helium enthaltenden Mineralien neben dem Helium entwickelt. Neben Helium und Argon sind also in den aus Mineralien entwickelten Gasen keine neuen bisher unbekannten Elemente enthalten; es giebt nur ein Helium. Die Schlüsse, die RUNGE und PASCHEN aus der Natur des Heliumspektrums auf die Inhomogenität des Gases gezogen haben, sind unzuverlässig und zudem jüngst durch RUNGE und PASCHEN selbst widerlegt worden, da diese fanden, daß auch das Spektrum des Sauerstoffs in zwei Reihen zerlegt werden kann, deren jede aus drei Gruppen von Linien besteht. Die Vff. glauben, daß vielleicht noch einmal ein neues inaktives Gas vom Atomgewicht 22 aufgefunden werden wird, da in den meisten Triaden von zusammengehörigen Elementen das erste und letzte im Atomgewicht um ca. 36 variieren, zwischen denen sich aber noch ein Element von mittlerem Atomgewicht befindet. Ausgeschlossen ist es übrigens nicht, daß zwei Elemente von nahezu gleichem Atomgewicht, wie Kobalt und Nickel, im Helium vorhanden sind. (Proc. Royal Soc. London 62. 316—24. [20/1.*].) BODLÄNDER.

B. Grützner, Über Salze der phosphorigen Säure. Einw. von phosphoriger S. auf Antimonoxyd. Versetzt man fein gepulvertes, mit W. angeschlämmtes Sb_2O_3 (2 Mol.) mit einer wss. Lsg. von reiner, krystallisierter H_3PO_3 (etwas mehr wie 3 Mol.), so wird das Sb_2O_3 voluminös und erfüllt bei Anwendung von wenig W. bald den Inhalt des Gefäßes mit einem Krystallbrei. Zur Vollendung der Rk. wird mit W. verd., kräftig geschüttelt und erwärmt. Der mit W. bis zur schwach sauren Rk. ausgewaschene und getrocknete Nd. bildet ein weißes, mkr.-krystallin. Pulver und ist als *saures Antimonylphosphit*, $\text{HPO} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OOSb} \end{smallmatrix}$, anzusprechen. Bei der Darst. ist zu starkes Erwärmen zu vermeiden, weil sonst Abspaltung von H_3PO_3 eintritt. Im Gegensatz zu dem amorphen Sb_2O_3 wird ein mikrokrystallinisches Oxyd schwer von H_3PO_3 angegriffen. — Einw. von H_3PO_3 auf Wismuthhydroxyd giebt unter gleichen Arbeitsbedingungen wie bei Sb_2O_3 *neutrales Wismutphosphit*, $\text{Bi}_2(\text{HPO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, weiß, in W. swl. mkr. Nadeln. — Einw. von H_3PO_3 auf Eisenhydroxyd. Frisch gefälltes $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ löst sich in H_3PO_3 mit weingelber Farbe auf u. wird aus dieser Lsg. weder durch KOH , NH_3 , noch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gefällt ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$ fällt erst beim Kochen FeS). Verd. man die Lsg. mit W. und erhitzt, so entsteht ein weißer Nd., welcher, ausgewaschen und getrocknet, gelblich ist, bei 105° ca. 18% an Gewicht verliert u. dann hygroskopisch ist. Die Zus. des Nd. ist die eines neutralen *Eisenphosphits*, $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3$, welches durch Abspaltung von H_3PO_3 teilweise in ein basisches Salz übergegangen ist. — Einw. von H_3PO_3 auf Aluminiumhydroxyd. Kolloidale Thonerde löst sich in ziemlich viel H_3PO_3 fast ganz auf. Die Lsg. giebt beim Aufkochen einen Nd., welcher aus der h. Lsg. rasch abgesaugt werden muß, weil er beim Abkühlen derselben sich zum Teil wieder auflöst. Dieser Nd. verliert bei 105° ca. 20% seines Gewichtes und kommt dann in seiner Zus. einem *basischen Aluminiumphosphit*, $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_6$, nahe. — Bei der Einw. von H_3PO_3 auf die Hydroxyde von Cr, Co, Ni, welche sich sl. in H_3PO_3 lösen, konnten falsbare Verbb. nicht erhalten werden. (Arch. der Pharm. 235. 693—99. 31/1. [29/12. 1897.] Breslau. Pharm. Univ.-Inst.)

V. SODEN.

B. Roca, Über einige molekulare Umsetzungen, welche zwischen löslichen Salzen unter Bildung anderer reiner, löslicher Salze eintreten. Notwendige Bedingungen. Anwendung. Vf. bespricht die doppelten Umsetzungen zwischen zwei lösl. Salzen u. die Anwendung derselben auf den besonderen Fall der *Darstellung von reinem Ammoniumnitrat* durch Einw. von Ammoniumsulfat auf Natriumnitrat. Beim Eindampfen einer sehr konz. molekularen Lsg. des Sulfats und Nitrats entsteht zuerst eine Ausscheidung von wasserfreiem Natriumsulfat, welche sich mit der fortschreitenden Konzentration vermehrt, bis ca. $\frac{1}{4}$ des theoretisch entstehenden Sulfats auskrystallisiert ist. Aus der an Ammoniumnitrat sehr reichen Lsg. krystallisieren die übrigen darin vorhandenen Salze zusammen aus. Dampft man aber zur Trockne ein und extrahiert die vollkommen trockene M. mit 95—96%ig. A., so bleibt das überschüssige Natriumsulfat ungel., während reines Ammoniumnitrat aus der Lsg. gewonnen wird. Durch Anwendung von A. als Trennungsmittel gelingt es also, die Umsetzung:



zu verwirklichen. Dieses Verf. scheint der Verallgemeinerung fähig zu sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 132—34. 20/2.)

HESSE.

F. P. Venable, Revision des Atomgewichtes des Zirkoniums. Reinigung des Materials. Das pulverisierte Zirkon wurde mit Natronhydrat und Fluornatrium geschmolzen, die Schmelze in Salzs. gelöst und von Kiesels. und ungelöstem Zirkon abfiltriert. Zur weiteren Abscheidung der Kieselsäure wurde mehrmals zur Trockne bgedampft und wieder in Salzs. gelöst, dann wiederholt mit Ammoniak gefällt und

wiederm in Salzs. gelöst und das so erhaltene Chlorid mehrmals aus sd. Salzsäure umkrystallisiert. Nun wurde dasselbe geglüht und das erhaltene Zirkon zur Entfernung der letzten Spuren Kiesels. mehrfach mit Fluorwasserstoffs. behandelt, wieder mit reinem Natron geschmolzen, in Salzs. gelöst und das Chlorid noch 20—30 mal aus Salzs. umkrystallisiert. Methoden der Bestimmung. Das so gereinigte Chlorid wurde in das Oxychlorid $\text{ZrOCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ übergeführt und durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Oxychlorid wurde mit W. in einen Platintiegel gebracht, auf dem Wasserbad eingetrocknet und dann nach und nach auf dem Sandbad, im Bunsenbrenner und im Gebläse bis zur völligen Entfernung des Chlors erhitzt. Resultat der Bestimmungen. Das Verhältnis $\text{ZrO} : \text{ZrOCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde im Mittel zu 52,986 gefunden. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht des Zirkoniums; bezogen auf O = 16, zu 90,78. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 119—28. Februar. [6/1.] Univ. of North Carolina.) POSNER.

Wilder D. Bancroft, Berichtigung. TALMADGE (The Journ. of Physical Chem. 1. 493; C. 97. II. 101) und der Vf. (The Journ. of Physical Chem. 1. 344; C. 97. I. 958) sind bei früheren Darlegungen von der falschen Annahme ausgegangen, daß das *Bleijodid* mit zwei Molekülen W. krystallisiert. In Wirklichkeit ist das Salz wasserfrei, und es werden dadurch die früher gezogenen Schlüsse hinfällig. (The Journ. of Physical Chem. 1. 786.) BODLÄNDER.

J. R. Pitman, Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Quecksilber. Vor kurzem wurde von BASKERVILLE und MILLER (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 874; C. 98. I. 85) angegeben, daß Quecksilber schon bei 20° konzentrierte Schwefels. zers. Da dies für die Anwendung des LUNGE'schen Nitrometers von Wichtigkeit ist, wiederholt Vf. diese Verss. und gelangt zu entgegengesetzten Ergebnissen. Schwefels. giebt bei 48ständigem Stehen und Schütteln mit der 8—10fachen Menge Quecksilber bei 22° noch keinerlei Rk. oder Gasentw. Ebensowenig war eine Rk. zu beobachten, wenn Quecksilber mit der 70fachen Menge konzentrierter Schwefels. bei $25,5^\circ$ längere Zeit geschüttelt wurde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 100—1. Februar. [18/11. 97.] POSNER.

H. C. Prinzen Geerligs, Verunreinigtes Kupfersulfat. Im Handel befindet sich ein Kupfervitriol, der als „Kupfervitriol II. Qualität“ bezeichnet wird. Derselbe enthält 16—20% CuSO_4 , 16—21% FeSO_4 , 16—24% ZnSO_4 und ist schon äußerlich an seiner schmutzig blaugrünen Farbe zu erkennen. Für gewisse Desinfektionszwecke, z. B. bei Maul- und Klauenseuche, ist derselbe ganz gut verwendbar. Zur raschen qualitativen Prüfung eines solchen Prod. empfiehlt Vf., dasselbe in H_2SO_4 -haltigem W. zu lösen, kurze Zeit mit etwas HCl und HNO_3 zu kochen und dann mit NaOH zu übersättigen. Im Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Essigs. Zink durch Ferrocyankalium nachgewiesen. Der NaOH -Nd. wird mit HCl gel. und mit NH_3 übersättigt, Cu geht in Lsg., Fe bleibt als Hydroxyd zurück. (Arch. f. Java-suikerindustrie 1898. Kagok. 1/12. 1897. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

E. Sonstadt, Über die Dissociation von Kaliumplatinchlorid in verdünnter Lösung und die Darstellung von Platinmonochlorid. Erhitzt man sehr verd. Lsgg. von Kaliumplatinchlorid längere Zeit auf dem Wasserbade, so wird die Lsg. trübe und scheidet einen schwer auswaschbaren amorphen Nd. von gelber Farbe aus. Der Nd. wurde durch Dekantieren gereinigt u. dann in h. W. gelöst, wobei eine dunkelbraune, klare Fl. entsteht, die beim stärkeren Erhitzen wieder den Nd. ausscheidet. Die Zus. des Nd. wurde nur aus dem Glühverlust des auf dem Wasserbade u. dann über schwacher Flamme getrockneten Salzes ermittelt. Der Vf. schließt rein aus dem Glühverlust, daß der Nd. ein Hydrat des Platinmonochlorids PtCl sei. Er nimmt an, daß die Rkk. erfolgen: $\text{K}_2\text{PtCl}_6 = 2\text{KCl} + \text{PtCl}_4$; $2\text{PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O} =$

$2\text{PtCl} + 6\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}_2$. Für das — mehr als unwahrscheinliche — Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd führt der Vf. die Beobachtung einer schwach blauen Farbe bei der Ätherchromsäurereaktion an. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 188. 25—28. [3/2.*].)

BODLÄNDER.

Organische Chemie.

H. L. Wheeler, *Über einige Bromderivate des 2,3-Dimethylbutans*. Bei Behandlung von Isobutylbromid mit Brom entsteht nach LINNEMANN (LIEBIG's Ann. 162. 34) kein Dibromid, sondern nur ein Tribromid. Nimmt man aber die Bromierung in Ggw. von Eisen vor, so entsteht ein Dibromid ziemlich schnell, wenn auch in schlechter Ausbeute. Das Dibromid hat Kp. 148—149°, ist also das 1,2-Dibrom-2-methylpropan, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Bei der Einw. von einem Mol. Brom auf Tetramethyläthylenbromid, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, entsteht statt des erwarteten 2,3,3'-Tribrom-2,3-dimethylbutans, $\text{CH}_3\text{Br} > \text{CBr} - \text{CBr} < \text{CH}_3\text{Br}$, ein Tetrabromderivat.

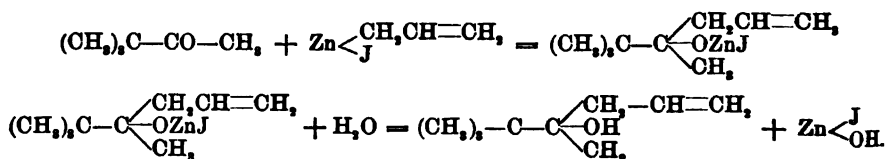
Dasselbe bildet Nadeln und Prismen, F. 139—140°. In diesem Falle bewirkt auch die Ggw. von Eisen nicht die B. des erwarteten Tribromderivates. Vielmehr entsteht das nämliche Tetrabromderivat, aber in besserer Ausbeute u. glatter verlaufender Rk.

Wenn man 2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutan mit einem Molekül alkoh. Kali kocht, wird dieses neutralisiert, und es entsteht ein bromfreies Öl, welches mit Brom das nämliche bei 139—140° schm. Tetrabromderivat giebt, das direkt aus dem Dibromid erhalten worden ist. Der intermediär entstandene ungesättigte KW-stoff muß das 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, $\text{CH}_3 : \text{C}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_3$, sein, u. das Tetrabromderivat muß demnach die Struktur $\text{CH}_3\text{Br} > \text{CBr} - \text{CBr} < \text{CH}_3\text{Br}$ des 2,3,3',3'-Tetrabrom-

2,3-dimethylbutans besitzen. Das für diese Unters. benutzte 2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutan wurde nach der Methode von BAeyer dargestellt; es hat F. 192°. Kocht man das Dibromderivat statt mit der berechneten Menge alkoh. Ätzkali mit einem Überschuf, so erhält man ein zwischen 69 und 85° ad. Produkt, welches mit Brom das 2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutan regeneriert. Durch alkoh. Kali muß mithin 2,3-Dimethyl-2-buten, $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$, Kp. 73°, entstanden sein, indem das zunächst aus 2,3-Dimethyl-1,3-butadien entstandene 2,3-Dimethyl-1-buten, $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$, sich umlagert. (Amer. Chem. J. 20. 148—53. Februar. New-Haven. Conn. Yale Univ.)

BODLÄNDER.

Al. Gnedin, *Über Allylmethyltertiärbutylcarbinol*. Tertiäre Alkohole aus der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$, die das tertiäre Radikal und die Hydroxylgruppe an ein u. demselben Kohlenstoff enthalten, sind bisher nicht dargestellt worden; Vf. erhielt durch Einw. von Jodallyl (107 g) und Zink auf das tertiäre Butylmethylketon (Pinakolin, 95 g) einen derartigen Körper, das Allylmethyltertiärbutylcarbinol. Der Verlauf der Rk. entspricht wohl der allgemeinen Synthese derartiger Alkohole:



Nach mehrtägigem Stehen wurden die Reaktionsprodukte wiederholt destilliert, und aus der Fraktion 165—168° der A., farblose Fl., F. -7°, Kp. 168,4° (korr.), D₂₀ 0,85535, gewonnen. Das Vorhandensein einer zweifachen Kohlenstoffbindung wurde durch Bestimmung des molekularen Brechungsvermögens bestätigt. Auf das

polarisierte Licht zeigte der A. trotz seines asymmetrischen Kohlenstoffatoms keine Wirkung. Ein Essigsäureester liefs sich rein nicht gewinnen, Oxydation des A., mit W. gemischt, mittels Kaliumpermanganat (auf 1 Mol. A. 1 Atom Sauerstoff mehr als nötig) führte zu dem entsprechenden *Glycerin* $C_3H_8O_3$, F. 87–88°, tafelförmige Parallelepiped (WULFF), ll. in W. und A., weniger l. in Ä.; überschüssiges Kaliumpermanganat (auf 1 Mol. A. 4 Atome Sauerstoff) ergab β -Methyltertiärbutyläthylmilchsäure, die durch die Darst. ihres Silbersalzes $\begin{matrix} C_3H_7 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > COHCH_2COOAg$ identifiziert wurde. Mangel an Material hinderte die nähere Unters. dieser S. u. ihrer Salze. (J. pr. Chem. [2] 57. 104–11. 7/2. Chem. Lab. v. Prof. SAYTZEFF. Kasan.) ROTH.

A. Röhrig, *Zuckerhonig*. Die Grundsubstanz, die jetzt für die Gewinnung des Zuckerhonigs verwendet wird, ist hervorgegangen aus dem nach verschiedenen patentierten Verff. gewonnenen Invertzuckersirup. Die hydrolytische Spaltung des Rohrzuckers durch HCl, CO₂ oder organische SS. kann nach den patentierten Verf. je nach der Konzentration der SS. eine teilweise oder vollkommene sein. Im ersteren Falle entsteht der für die Weinverbesserung, für Bienenfutter und die Likörfabrikation brauchbare Invertzuckersirup, der sich selbst bei einer Konzentration bis zu 80% Zucker jahrelang hält, ohne zu krystallisieren; im letzteren Falle entsteht das Dextrose-Lävulosegemisch, das die Eigenschaft des Festwerdens besitzt und im Äußeren dem Naturhonig sehr nahe kommt. Drei Invertzuckersirupe dieser Art zeigten: 40,02–33,00–34,72% Rohrzucker, 39,47–36,04–35,04% Invertzucker und 20,29–30,92–30,11% W. u. Nichtzucker. Dagegen ergaben die beiden im Handel befindlichen Sorten von Zuckerhonig: 63,58–60,56% Invertzucker, 7,8–4,3% Rohrzucker, 8,8–12,95% Nichtzucker und 19,50–22,16% W. Der „Nichtzucker“ läfst sich fast vollständig durch A. ausfällen und besteht demnach hauptsächlich aus einem Gemisch verschiedener Dextrine. — Der analytische Nachweis von Zuckerhonig in Bienenhonig ist zur Zeit nicht sicher zu führen. (Ztschr. f. öffentl. Chemie 4. 174–78. 8/2. [1/12. 1897.* Chemnitz.] Leipzig.) HEFELMANN.

H. C. Prinsen Geerligs, *Inversion von Zucker durch neutrale Salze bei Gegenwart von Glucose*. Wie Vf. früher (Arch. f. Suikerindustrie 1895; C. 95. II. 191) zeigte, wird Rohrzucker bei Ggw. von Glucose durch neutrale Salze invertiert. Die Menge des invertierten Rohrzuckers hängt vor allem von der Zeit der Einw. ab, sie ist derselben sogar annähernd proportional, und von der Menge der anfänglich anwesenden Glucose. Die Menge des anwesenden Salzes — zu den Verss. wurde NaCl verwandt — übt nur einen geringen Einfluß aus. Die Wirkung der Glucose beruht darauf, daß sie aus dem Salz S. frei macht, indem sie sich mit der Base zu einem Glucosalt verbindet. Giebt man daher CaCO₃ oder Salze schwacher organischer SS. hinzu, so wird die Invertierung mehr oder weniger vollständig aufgehoben. Immerhin kann die Menge der S., die bei Anwesenheit von Glucose frei wird, nur sehr gering sein, wie vergleichende Verss. lehrten. Die Wirksamkeit verschiedener Salze wächst mit dem Grade ihrer Dissociierbarkeit. So wirken MgCl₂ und die Chloride der Erdalkalien stärker als die Chloride der Alkalien. Außerdem ist die Wirkung aber abhängig von der invertierenden Kraft der in dem Salz gebundenen S. Bei den Kalisalzen z. B. vermindert sich die invertierende Kraft in folgender Reihe: KCl, KBr, KJ, KNO₃, K₂SO₄, KClO₄, KC₂H₃O₆, K₂C₂O₄, K₂C₄H₄O₆. Übrigens übt unter den Zuckerarten nicht allein Glucose diese invertierende Wirkung aus, sondern ebenso Dextrose, Lävulose, Galaktose u. Laktose, überhaupt die Monosaccharide, die Di- u. Trisaccharide dagegen gar nicht. Vielleicht hängt die invertierende Wirkung zusammen mit der Anwesenheit von Aldehydgruppen. Alkohole wirken nicht in dieser Weise. (Arch. f. Suikerindustrie 1898. Kagok-Tegal. 1/12. 1897. Sep. v. Vf.) MÜHLERT.

H. C. Prinsen Geerligs, *Einwirkung von neutralen Salzen auf Glucose bei hoher Temperatur*. Neben der Inversion des Rohrzuckers, welche neutrale Salze bei Ggw. von Glucose bewirken (s. vorst. Ref.), wirken dieselben auch auf die Glucose selbst bei 100° ein, und zwar in der Weise, daß ein Teil der Dextrose in Lävulose übergeführt wird, und bei Überschuß letzterer umgekehrt ein Teil der Lävulose in Dextrose. Wie schon LOBBY DE BRUYN und EKESTEYN zeigten (Arch. f. Suikerindustrie 1896. 224 und 1897. 349; C. 95. II. 1119; 97. II. 1105. 1173. 1174) wird diese Rk. bewirkt durch kleine Mengen von Alkalien oder Natriumacetat. Vf. fand, daß überhaupt Alkalisalze schwacher organischer SS. in dieser Weise ziemlich stark einwirken, die Salze starker Mineralss. dagegen nur in sehr geringem Grade. Die Wirkung wächst mit der Zeitdauer der Einw. und der Konzentration der Salzlsgg. Ein geringer Teil der Glucose wird dabei in organische SS. verwandelt. Bei der Prüfung auf Dextrose mit boraxhaltiger Jodlag. nach ROMLIN (Arch. f. Suikerindustrie 1897. 1001; C. 97. II. 148) findet man zuweilen dann zu viel Dextrose, da diese SS. auch Jod absorbieren. Doch verrät sich die Ggw. dieser SS. sofort durch die B. von Jodoform. Da nun in den Rohrzuckermelassen stets Salze organischer SS. in ziemlicher Menge vorhanden sind, so erklärt sich, daß auch bei B. von viel Invertzucker die Drehung der Melassen nach rechts oder links nur sehr gering ist. (Arch. f. Java-suikerindustrie 1898. Kagok-Tegal. 1/12. 1897. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

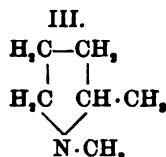
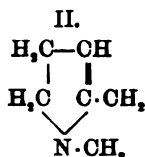
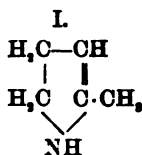
G. M. Richardson und Maxwell Adams, *Das Molekulargewicht des Laktimids*. Wegen der Analogie der Amidoss. mit den Oxyss. war es den Vff. wahrscheinlich, daß die Anhydridbildung bei α -Amidoss. ebenso wie bei α -Oxyss. nicht innerhalb eines Moleküls, sondern zwischen zwei Molekülen erfolgt. Dem *Anhydrid der α -Amidopropionsäure*, dem *Laktimid*, dürfte demnach nicht die ihm von PREN (Liebig's Ann. 134. 372 (zugeschriebene Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ zukommen, sondern die verdoppelte Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{NH} - \text{CO} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_3$. Diese Auffassung wurde durch die Gefrierpunktserniedrigung der Lsg. in Eg. bestätigt. Das nach PREN dargestellte Prod., F. 271°, ist in absol. A. unl., nicht, wie PREN angiebt, ll. (Amer. Chem. J. 20. 129—33. Februar. Stanford. Univ. Cal.) BODLÄNDER.

H. Röhmer, *Über Kondensationen des Furfurols und Furfuracroleins*. Beim 10-stündigen Digerieren mit 3 Tln. Eg. vereinigen sich Furfural und Brenztraubens. (je 1 Tl.) zu *Furalbrenztraubensäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ (hellgelbe Nadeln aus W.; F. 110° unter Braunfärbung; ll. in A., Ä., Aceton), die beim 6-stündigen Erhitzen mit abs. A. im Rohr auf 100° in ihren Äthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, übergeht (Hellgelbe, sternförmige, ll. Nadeln aus W.; F. 44—45°). — *Furalphenyllessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, bildet sich, wenn man die Mischung von 10 g Phenyllessigs. Na, 6 g Furfural und 24 g Essigsäureanhydrid 6 Stdn. in gelindem Sieden erhält. Seidenglänzende, ll. Nadeln aus W.; F. 143—144°. — Beim Zufügen von in Bzl. aufgenommenem Piperidin zu dem im gleichen Mittel gel. flüssigen Chlorid der S. entsteht *Furalphenyllessigsäurepiperid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_4\text{H}_9$, glänzende Blättchen aus A. vom F. 105°, die einen pfefferartigen Geschmack besitzen. — *Furfuracrolein*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$, stellt man mit besserer Ausbeute, als nach SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 2342; C. 81. 119) wie folgt dar: Man erwärmt 10 g Furfural, 20 g Acetaldehyd, 1 l W. u. 50 g 10%ig. NaOH auf nur 40°, schüttelt mit Ä. aus, trocknet mit CaCl_2 und destilliert im Vakuum; der unter 33 mm bei 120—150° übergehende Anteil wird im Vakuum rektifiziert. — *Furfuracroleinaceton*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aus 2 g Furfuracrolein, 4 g Aceton, 80 g W. und 2 g 10%ig. NaOH. Gelbe, ll. Blättchen aus verd. A.; F. 33—34°. — Oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$.

Gelblich, krystallinisch, ll.; F. 122—123°. — *Furfuracroleinacetophenon*, $C_6H_5O \cdot CH : CH : CH : CO \cdot C_6H_5$. Sternförmige, ll. Nadeln aus verd. A.; F. 52—53°. — *Semicarbasid*, $C_6H_5O : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Sehr lange, ll. Nadeln aus verd. Ä.; F. 59—60°. — *Furfuracroleinessigsäure*, $C_6H_5O \cdot CH : CH : CH : CH \cdot COOH$, wird beim 5-stünd. Kochen von 1 Tl. Furfuracrolein, 1 Tl. geschm. essigs. Na und 2 Tln. Essigsäureanhydrid gewonnen; mkr., gelbliche, ll. Nadeln aus W.; F. 153—154°. — *Furfuracroleinmalonsäurediäthylester*, $C_6H_5O \cdot CH : CH : CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, analog durch 8-stündiges Kochen von je 1 Tl. Furfuracrolein und Malonester mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid dargestellt; hellgelbes Öl; Kp_{760} . 210—211°; unl. in W.; mischbar mit A., Ä., Aceton. — *Furfuracroleinphenylessigsäure*, $C_6H_5O \cdot CH : CH : CH : C(C_6H_5) \cdot COOH$, beim 6-stündigen Kochen von 2 g Furfuracrolein, 2,6 g phenylessigs. Na und 8 g Essigsäureanhydrid erhalten; flockig krystallinische, ll. M. aus W.; F. 212—213°. — *Furfuracroleinbrenztraubensäure*, $C_6H_5O \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, aus je 2 g Furfuracrolein und Brenztraubensäure beim 10-stündigen Digerieren mit 6 g Eg. auf dem Wasserbad dargestellt; gelbliche Nadeln aus verd. A. von unscharfem F. — *Furfuracroleinsemicarbasid*, $C_6H_5N_2O_2$. Gelbe krystallinische M. aus A.; F. 215—219°; zll. in A., Ä., Aceton. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 281—85. 28/2. [16/2.] Chem. Institut d. Univers. Breslau.)

STELZNER.

R. Hielscher, *Über α -Methylpyrrolin, N-Methyl- α -methylpyrrolin und N-Methyl- α -methylpyrrolidin*. Das *Brompropylmethylketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, wird aus Acetopropylalkohol u. HBr (nach LIPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1196; C. 89. II. 24) als Fl. vom $Kp_{760-770}$. 105—107° gewonnen; giebt man 25 g derselben zu 52 g 10%ig. alkoh. NH_3 und überläßt die Mischung 48 Stunden sich selbst, so wird *α -Methylpyrrolin* (I) erhalten, welches man, zur Entfernung von NH_3 bei 60—70°, über K_2CO_3 trocknet. Pyridinartig riechende, leicht bewegliche, wasserhelle Fl.; D.²⁰ 0,8995; $Kp_{110-116}$. 50—51°; Kp_{760} . 95—97° unter starker Zers.; zll. in A., Ä., W.; das Chlorhydrat ist sehr zerfließlich. — Au-Salz, $C_4H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_4$. Lange Nadeln; F. 108°; wl. in k. W.; ll. in h. W., A.; zers. bei längerem Kochen der wss. Lsg. — Pt-Salz, $(C_4H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Schwertförmige Krystalle aus A.; beginnt sich bei 130° zu schwärzen u. schm. bei 141—142°. — Fügt man unter Eiskühlung zu 33%ig. Methylaminlsg. Brompropylmethylketon, so entsteht analog das *N- α -Dimethylpyrrolin* (II)



Farblose, stark pyridinartig riechende Fl.; D.²⁰ 0,9333; $Kp_{760-770}$. 53—54°; zers. bei Destillation unter gewöhnlichem Druck; l. in 8—9 Tln. W. unter starker Erwärmung; vereinigt sich mit CH_3J zu einer weißen Krystallmasse. — Das Chlorhydrat ist äußerst zerfließlich. — Au-Salz, $C_6H_{11}N \cdot HAuCl_4$. Nadeln, die bei 159° schm., sich aber schon vorher schwärzen; ll. in A.; wl. in k. W. — Pt-Salz, $(C_6H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Bräunt sich bei 140°, schm. unter Aufbrausen bei 172—173°; ll. in W.; wl. in A. — Durch $Sn + HCl$ ließ sich die Base zu *N- α -Dimethylpyrrolidin* (III) reduzieren. Das über K_2CO_3 unter Erwärmen getrocknete Rohprod. gab bei der Destillation: zwischen 86—89° die Verb. III, zwischen 120—132° etwas unangegriffene Verb. II und bei 203—204° geringe Mengen eines schweren gelben Öles unbekannter Art. Das reine Dimethylpyrrolin, zu nur 15—18% der Theorie erhalten, sd. bei 87—88,5°, riecht piperidinartig u. zugleich stechend ammoniakalisch; D.²⁰ 0,8299; ll. in W., A., Ä. — Au-Salz, $C_6H_{13}N \cdot HAuCl_4$. Stäbchen aus Ä.; beginnt sich bei 160° zu schwärzen u.

schm. bei 179–180°; zers. durch h. W. oder sd. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 277–80. 28/2. [16/2.] Chem. Institut d. Univ. Breslau.) STELLNER.

Frédérie Revardin, *Über die Wanderung des Jodatomes bei der Nitrierung von aromatischen Jodderivaten. (III. Mitteilung, gemeinsam mit Kacer.)* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 140–45. 20/2. — C. 98. I. 327.) HESSE.

H. Imbert, *Einwirkung von Cyanamid auf Bromanil in Gegenwart von Kali*. In wss. oder alkoh. Leg. wirkt Cyanamid auch beim Kochen nicht auf Bromanil ein. Setzt man aber zu einer sd. wss. Leg. von Cyanamid, welche pulveriges Bromanil suspendiert enthält, KOH, so wird die Fl. grün, welche Färbung bei Zusatz von HCl blau bis violett wird. Die entstehende grüne Verb. kann in folgender Weise isoliert werden: 24,6 g fein pulverisiertes Tetrabromchinon werden mit einer Leg. von 8,4 g Cyanamid in 100 ccm H₂O zum Sd. erhitzt und mit einigen Stücken KOH, so daß stets überschüssiges Bromanil zurückbleibt, versetzt. Beim Abkühlen des Filtrates erhält man schöne Nadeln, von welchen die einen grün, die anderen gelbbraun gefärbt sind. Die Unters. der Verb. ergab, daß sie das *Dikaliumsalz des Dicyaniminodibromdioxychinons* $\text{CN}_2=\text{C}_6\text{Br}_2(\text{OK})_2=\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ist. Die wss. Leg. desselben wird bei Einw. von SS. violett gefärbt, sie färbt beim Schütteln mit Essigester diesen rubinrot, wird bei Zusatz von Alkali wieder grün gefärbt u. durch SO₂ entfärbt. — Beim Umsetzen des K-Salzes mit AgNO₃ oder BaCl₂ entsteht ein unl. Ag-Salz, bezw. ein wl. Ba-Salz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 529–30. [14/2.]) HESSE.

Lumière Frères und Seyewetz, *Über eine Reaktion der Aldehyde und Ketone*. Vff. haben die früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 1164; C. 97. I. 141) mitgeteilte Rk. der Aldehyde und Ketone benutzt, um die Aldehyd- oder Ketonfunktion einer Verb. zu charakterisieren. Taucht man in eine Leg. von 10 g Pyrogallusa. und 50 g wasserfreies Natriumdisulfit in 1000 g H₂O eine belichtete photographische Platte, so erscheint eine Spur des Bildes erst nach einer sehr langen, mit der Alkalinität wechselnden Zeit. Fügt man zu der Leg. verschiedene Legg. von Aldehyden u. Ketonen, so findet eine Beschleunigung der Entw. statt. Die Vers. wurden in der Weise angestellt, daß 50 ccm der Leg. mit der Leg. von 1 g Aldehyd oder Keton in 25 ccm H₂O oder A. versetzt wurden. Exponierte Platten wurden dann in eine solche Leg. getaucht und die Dauer bestimmt, wann das Bild erscheint. Die andere Hälfte der gleichen Platte wurde dann in eine Vergleichsleg. gelegt, welche nicht mit Aldehyd, sondern nur mit dem Lösungsmittel des Aldehyds, bezw. Ketons versetzt war. Es ergab sich, daß die Rk. nicht allgemein stattfindet, sondern daß in der aromatischen Reihe eine Reihe von Ausnahmen gefunden wurden, welche wahrscheinlich davon herrühren, daß die Aldehyde oder Ketone sich schwer mit dem Disulfit verbinden.

In der Fettreihe wirken die einfachen Aldehyde oder Ketone wie Methanal, Äthanal, Propanal, Butanal, Pentanal, Propenal, Propanon, Butanon etc. in relativ kleinen Mengen ein und bewirken in verschiedenem Grade eine schnelle Entw. Mit Paraldehyd wurde dagegen keine Einw. beobachtet, dergleichen nicht bei Aldol, Glucose, Lävulose, Acetylaceton, Pyruvins. Dagegen wirkt Acetessigester ein. Negativ war auch der Ausfall der Rk. bei Körpern mit mehreren Ketongruppen und zwei Säuregruppen, z. B. Dioxyweins. — In der aromatischen Reihe wurde nur bei den einfachen Aldehyden, wie Benzaldehyd u. Zimmtaldehyd, eine energische Einw. beobachtet. p-Oxybenzaldehyd und Vanillin haben keine, Anisaldehyd und Piperonal dagegen eine ausgesprochene Einw., welche aber geringer ist, als die der nicht substituierten aromatischen Aldehyde. Aromatische Mono- und Polyketone, wie Acetophenon, Benzophenon, Benzil, Benzoin, Chinone etc. wirken nicht merklich ein. — Bezüglich der Empfindlichkeitsgrenze der Rk. wurde festgestellt, daß $\frac{1}{1000000}$

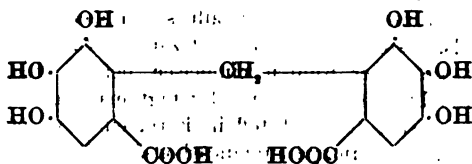
Methanal, $\frac{1}{15000}$ Äthanal und $\frac{1}{2500}$ Propanon leicht ermittelt werden kann. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 134—37. 20/2.) HESSE.

Albert Verley, *Anwendung der Friedel-Crafts'schen Methode zur Darstellung aromatischer Ketone und Aldehyde unter Benutzung des Vakuums. Antwort an Herrn Bouveault.* Den Einwänden von BOUVEAULT (S. 239) gegenüber hält Vf. daran fest, daß ohne Anwendung des Vakuums eine vollständige Umsetzung des Acetylchlorids bei der FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthese nicht erreicht wird. Erhitzt man, wie BOUVEAULT angiebt, so entstehen große Mengen Harz. Bei der Darst. des *Kresylmethylketons* erhielt Vf. bei Anwendung seiner Methode neuerdings 88% der theoretischen Ausbeute. — Mit den homologen Säurechloriden, welche weniger flüchtig sind, sind die Ausbeuten fast die theoretischen. Bei der Darst. von *Isobutyryl-p-cymol*, Kp_{760} 152°, Kp 260—262°, D_4 0,957, wurden 97% der theoretischen Ausbeute gewonnen. — Die Methode gelingt besonders leicht auch bei den Phenoläthern. *Acetylthymolmethyläther*, ein Körper von schwachem, wenig charakteristischem Geruch, Kp_{760} 155°, entsteht in fast theoretischer Ausbeute. — Die Angabe von BOUVEAULT, daß *Cymylglyoxylsäureäthylester* den Kp_{760} 186° hat, ist richtig. Die Angabe 130—132° bezog sich auf *Methylisopropylbenzaldehyd*.

Die Annahme von BOUVEAULT, daß die aus den ω -Bromketonen gewonnenen Aldehyde bromhaltig wären, hat sich nicht bestätigt. Man könnte auch zur Darst. der Aldehyde nicht vom Acetylchlorid, sondern vom Chloracetylchlorid ausgehen. Man würde dann gleich die ω -Chlorketone erhalten, welche beim Oxydieren dieselben Prodd. ergeben würden, wie die ω -Bromketone. — Die in der nachstehenden Arbeit beschriebene Darst. von Ketonderivaten aus Phenoläthern mit sauren Radikalen ist ein neuer Beweis für die Wirkung der Anwendung des Vakuums. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 137—40. 20/2.) HESSE.

Albert Verley, *Einwirkung von Acetylchlorid auf Phenylacetat in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Darstellung von p-Acetylphenylacetat.* 3 Mol. Phenylacetat werden mit 1 Mol. $AlCl_3$ unter Abkühlen versetzt, App. evakuiert und tropfenweise 1 Mol. Acetylchlorid zugefügt. Temperatur ca. 20°. Der durch Ausfällen mit W. und Umkrystallisieren aus A. erhaltene *Brenzweinsäureester des p-Oxyacetophenons* bildet glänzende, weiße Krystalle, F. 54°, Kp_{760} 160°, giebt bei der Oxydation mit verd. HNO_3 Acetyl-p-oxybenzoesäure, F. 185°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 140. 20/2.) HESSE.

Richard Möhlau und Leopold Kahl, *Über die Produkte der Einwirkung von Formaldehyd auf Gallussäure.* Bei der Einw. von Formaldehyd und Salzs. auf in W. gel. Galluss. entstehen, wie Vf. in Ergänzung der bisher über diesen Gegenstand vorliegenden Beobachtungen (v. BÄYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 1096; C. 73. 203; KLEEGER, LIEBIG's Ann. 263. 285; C. 91. II. 463; CARO, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 946; C. 92. I. 742) mitteilen, vier verschiedene *Methylenbigallussäuren*, $C_{12}H_{10}O_{10}$. — Die einzelnen SS., deren Darst. genau beschrieben wird, charakteri-



sieren sich wie folgt: Säure I; wl., krystallinisch. Nadelchen aus W.; zers. beim Erhitzen, ohne zu schm.; swl. in W., leichter in A.; die Lsg. in Ätzalkalien färbt sich an der Luft rot; die gelbe Lsg. in konz. Schwefels. wird auf Zusatz von Nitrose kirschrot und liefert beim Erwärmen eine Trioxylfluorondicarbon. (vgl. das

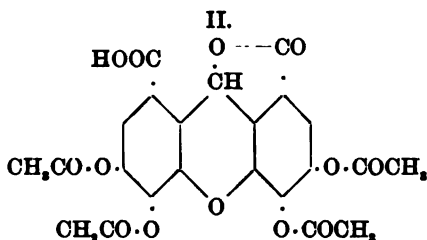
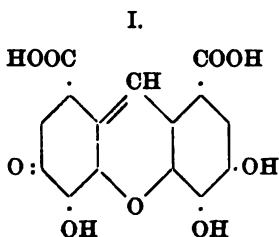
folgende Ref.); bei andauernder Einw. von k. verd. Salzs. tritt Umwandlung (wahrscheinlich Polymerisation) zur Säure III. ein; Kochen mit W. scheint Überführung in Säure II. zu bewirken; da die Säure I. sich sehr leicht anhydriert, dürfte ihr die vorstehende Konstitution zukommen.

Anhydrid, $C_{15}H_{10}O_8$, bildet sich beim einstündigen Erhitzen der Säure mit 5 Tln. A. von 95% auf 105°. Rhombische Kryställchen aus A.; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.; unl. in W., A., Ä.; die gelbliche Leg. in konz. Schwefels. färbt sich auf Zusatz von Nitrose erdbeerrot. — Säure II.; ll., krystallinisch. Nadelchen aus W.; ll. in A., Ä., h. W.; Leg. in konz. Schwefels. gelb, nach Nitrosesatz kirschrot; die alkal. Leg. färbt sich an der Luft braunrot; geht beim 2—3-stünd. Erhitzen mit W. auf 110° in ein *Anhydrid*, $C_{20}H_{12}O_{10}$, über (große, rötliche, rhombische Krystalle; unl. in W.; die Leg. konz. Schwefels. färbt Nitrose dunkelrot). — Säure III.; ll., amorph. Bildet sich aus Säure II. beim monatelangen Stehen mit salzsäurehaltigem W.; zll. in k. W.; all. in A.; die rotbraune Leg. in konz. Schwefels. wird durch Nitrose rotviolett gefärbt; das Phenylhydrazinsalz ist all. in A. u. krystallisiert nicht; das beim längeren Kochen mit A. erhaltene *Anhydrid* besitzt, wie dasjenige aus Säure I., die Zus. $C_{15}H_{10}O_8$ und bildet prismatische Kryställchen, die in W. und A. unl., in Alkalien l. sind; Nitrose färbt die Leg. in konz. Schwefels. kirschrot. — Säure IV.; amorph, wl., identisch mit der S. $C_{16}H_{11}O_9$ von BAEYER und KLEEBERG; swl. in A., Aceton, Eg., Bzl.; ll. in Alkalien; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.; entsteht beim Erhitzen von Säure III. mit Formaldehyd + Salzs.; giebt, wie Säure II., ein *Anhydrid*, $C_{20}H_{12}O_{10}$, das von BAEYER und KLEEBERG gleichfalls beobachtet, aber $C_{16}H_{11}O_9$ formuliert wurde. Feine Nadelchen, deren Leg. in konz. Schwefels. Nitrose erdbeerrot färbt. — Molekulargewichtsbestimmungen ließen sich nicht ausführen; vermutlich sind die amorphen SS. Polymere der krystallisierten. Die bei der Einw. von Nitrose auf die Leg. der Verbb. in konz. Schwefels. entstehenden Farbstoffe l. sich in konz. Schwefels. gelbrot, in $NaHCO_3$ violett; die Leg. der Farbstoffe aus den Säuren I., III. und IV. in $NaOH$ ist grünlichblau, bezw. blau und färbt sich erst nach ca. 24 Stdn. hellgelb, diejenige des Farbkörpers aus Säure II. ist dagegen schwarzblau gefärbt, wird schon nach kurzer Zeit dunkelgrün und ist nach 24 Stdn. ebenfalls hellgelb. Vff. vermuten, daß die ersteren Verbb. Fluoronfarbstoffe sind, daß die letztere dagegen ein aurinartiger Diphenylmethanfarbstoff ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 259—66. 28/2. [5/2.] Lab. f. Farbenchemie. Techn. Hochschule. Dresden.)

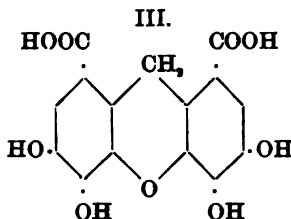
STELZNER

Richard Möhlau und Leopold Kahl, Über Formaldehydtrioxyfluorondicarbon-säure. Oxyfluorone sind bereits durch MÖHLAU und KOCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2887; C. 94. II. 1036), sowie KAHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 143; C. 98. I. 614) bekannt geworden, auch eine Hydroxyfluoroncavons. wurde von HEWITT und POPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2824; C. 97. I. 28) beschrieben. — Zu der *Tri-oxyfluorondicarbon-säure* (I.) gelangten Vff., indem sie die im voranstehenden Referat beschriebene, wl., krystallinische Methylendigalluss. bei höchstens 70° in der 30-fachen Menge konz. Schwefels. lösten und in die auf Zimmertemperatur erkaltete Fl. die berechnete Menge Nitrose unter Rühren einfließen ließen. Läßt man die so erhaltene Leg. an feuchter Luft W. anziehen, oder fügt man vorsichtig verd. Schwefels. (1 : 1) hinzu, so scheidet sich der Farbstoff in Form eines violetten krystallinischen Pulvers ab. Die Formaldehydtrioxyfluorondicarbon-säure ist wl.; sie wird von konz. Schwefels. mit gelbroter, von kohlensauen, essigsauen, borsauen Alkalien mit violetter, von NH_3 mit blauer, von Ätzalkalien mit grünlichblauer Farbe ohne Fluoreszenz gel.; die durch Metalloxyde abgeschiedenen Lacke sind swl. und blau bis grünlichblau gefärbt; der Chromlack wird durch Nachchromieren dunkelgrün. — Beim vierstündigen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat geht die Säure in die

Tetraacetylverbindung (II.) über. Farblose, glänzende, zuweilen fächerartig vereinigte Blättchen aus A.; schm. unter Bräunung bei 140,5–141,5°; zwl. in A.; swl. in Bzl., Ä., Methylalkohol, etwas besser in CHCl_3 , Aceton; wird beim Kochen mit NaOH zers.; die zunächst farblose Leg. in konz. Schwefels. rötet sich allmählich. — Erhitzt man die S. mit Benzoylchlorid bis auf 140–150°, so wird unter Austritt von W. eine *Benzoylverbindung* $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$ erhalten. Farblose Prismen aus A., die bei 250,5 bis 252,5° zu einem roten Öl schm.; unl. in W., Alkalien; wl. in Ä.; zwl. in A.;



leichter I. in Aceton, CHCl_3 , am besten I. in Bzl.; die Leg. in konz. Schwefels. ist rot. — Nimmt man die Formaldehydtrioxyfluorondicarbon säure in überschüssigem Na_2CO_3 auf, verdünnt die violette Fl. und erhitzt mit Traubenzucker zum Sieden, so tritt Reduktion zur *Tetraoxyxanthendicarbon säure* (III.) ein. Zu kugelligen Aggregaten vereinigte Prismen aus verd. A.; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.; wl. in h. W., leichter in verd. Essigs., verd. A.; die Leg. in Alkalien färbt sich an der



Luft rot; die Leg. in konz. Schwefels. liefert beim Übersättigen mit Natron eine kirschrote Färbung; bei der Dest. mit Zn-Staub entsteht *Xanthen*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}$. — Tetraacetylverb., $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$. Durch 6-stünd. Erhitzen der S. mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat auf 170° dargestellt; farblose, glänzende Blättchen aus 50%ig. Essigsäure; F. 241°; ll. in Eg.; wl. in A.; unl. in Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 266–71. 28/2. [5/2.] Lab. f. Farbenchemie. Techn. Hochschule. Dresden.) STELZNER.

M. D. Sohon, *Einwirkung des Anhydrids der o-Sulfobenzoë Säure auf Dimethyl- und Diäthylanilin*. Während das Anhydrid in Substanz oder in Bzl. mit Dimethylanilin nur langsam und unvollständig reagiert, tritt sehr heftige Rk. in Ggw. von Phosphorylchlorid bei mäßiger Erwärmung auf dem Wasserbade ein. Es scheidet sich eine schwarze, teerige M. aus, die nach dem Waschen mit W. erstarrte. Das bei der Rk. entstandene *Dimethylanilinsulfonphtalein*, $\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3$, ist eine blauschwarze, teerig M. von blauem Strich, wl. in k., leichter I. mit hellblauer Farbe in h. W., I. in A., unl. in Ä., Lg. und Chlf. Die wss. Leg. färbt Seide und Wolle blau. In SS. ist die Substanz leichter I., als in W.; die grüne Leg. in verd. SS. wird auf Zusatz von überschüssiger S. gelb. Ein Salz konnte aber nicht isoliert werden, da beim Eindampfen der salzsauren Leg. der Chlorwasserstoff vollständig entweicht. Beim Erhitzen mit konz. Salzs. auf 180° tritt Verkohlung ein. Auch

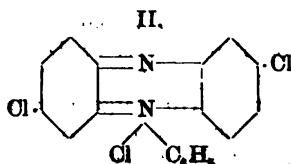
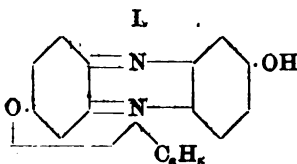
PCl_5 bewirkt bei 180° Verkohlung, während es bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirkt. Reduktionsmittel sind ohne Einwirkung. Die saure oder neutrale Lsg. wird auf Zusatz von Alkalien gelbrot. Analog ist das *Diäthylanilinsulfonphthaleim*, $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 < \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$, dessen Farbe mehr grünen Ton hat. (Amer. Chem. J. 20. 127—29. Februar.)

BODLÄNDER.

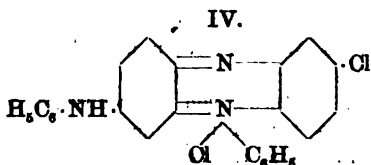
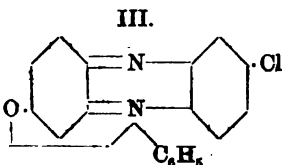
W. Hentschel, *Über das Endprodukt der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Dimethylanilin*. Bei der Einw. von überschüssigem NCl_3 auf in Bzl. gel. Dimethylanilin entsteht, wie Vf. am Schlusse seiner letzten Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2643; C. 98. I. 13) erwähnte, eine sehr chlorreiche, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_{10}$, oder genauer $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_{10}$, zusammengesetzte Verb. vom F. 117° . Diese Substanz, der Vf. die Formel $\text{C}_6\text{HCl}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ eines Tetraphenylhydrazinderivates giebt, wird am besten wie folgt gewonnen: Eine 30%ige Lsg. von Dimethylanilin in Bzl. sättigt man zuerst mit HCl , dann mit Cl , fügt überschüssigen NCl_3 hinzu und bewahrt das Gemisch einige Stunden im Dunkeln auf; den ausgeschiedenen Krystallbrei befreit man mittels W. von Ammoniumverb., dann läßt man die gut getrocknete Bal.-Lsg. an der Luft verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Pae.-A. um. — Bei der Einw. von alkoh. Na-Lsg. wurde, neben chlorierten Phenolen, *Tetrachlor-2,3,4,6-anilin*, $\text{OHCl}_4 \cdot \text{NH}_2$, beim mehrstündigen Kochen mit absol. A. *Methylamin*, CH_3NH_2 , u. *Trichlor-2,4,6-phenol*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{OH}$, erhalten; die Reduktion mit Zn-Staub + Eg. ergab in glatter Bk. ein *Trichlormethylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, vom Kp. 260° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 246—49. 28/2. [7/2.] Privatlab. Seiffersdorf.)

STELZNER.

Otto Fischer u. Eduard Hepp, *Über die Beziehungen von Safraninen, Isorosindulinen und Rosindulinen*. Die Rk. mit PCl_5 , welche vom Rosindon zum Chlornaphtophenazoniumchlorid, vom Aposafranon zum Chlorphenylphenazoniumchlorid geführt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1827; C. 97. II. 768), wurde auf weitere Verbb. dieser Klasse übertragen. Ferner ergab sich, daß Indone allgemein — nur das Rosindon verhielt sich auffallend indifferent — Halogenalkyle zu addieren vermögen; das auf diesem Wege erhaltene Isorosindonjodmethylat (XV.) ging bei der

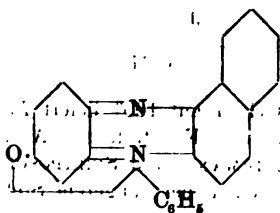


oxydierenden Behandlung mit alkoh. KOH in den Methyläther des Oxyrosindons (XVI.) über, wodurch ein neuer Übergang von der Isorosindulin- zur Rosindulinreihe gefunden ist. Auf ähnlichem Wege von den Rosindulinen zu den Iso-Verbb. zu gelangen, war noch nicht möglich. — Übergießt man Safranin (I) mit 4—5 Teilen POCl_3 , fügt 2 Mol. PCl_5 hinzu und erhitzt die unter starker Entw. von HCl entstehende Lsg. schließlich noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, so erhält man das

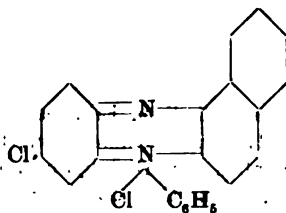


Dichlorphenylphenazoniumchlorid (II). Rötlichgelbe Nadeln mit bläulichem Reflex aus wenig A. Die drei Cl-Atome in dieser Verb. besitzen sämtlich verschiedene Reaktionsfähigkeit; das Azoniumchlorid ist am leichtesten austauschbar, z. B. gegen Br, NO₂; von den beiden anderen läßt sich nur das eine durch basische Reste, wie NH·C₆H₅, ersetzen. — Nitrat, C₁₆H₁₁N₃Cl₂·NO₃, stahlblauschimmernde, zwl. Blättchen. — Au-Salz, C₁₆H₁₁N₃Cl₂·AuCl₄. Goldglänzende Blättchen aus verd. A.; wl. in W., k. A. — Beim andauernden Kochen mit wss. Na-Acetatlg. geht das Chlorid in *Chloraposafranon* (III.) über. Bronze glänzende braune Prismen, bez. konzentrisch gruppierte

V.

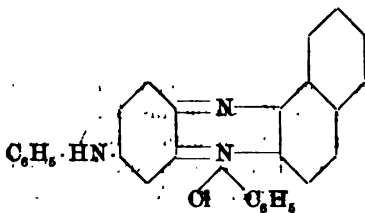


VI.

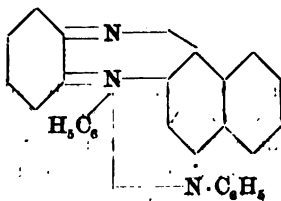


Nadeln aus A.; zwl. in W.; zll. in A. mit fuchsinroter Farbe; die braungelbe Leg. in konz. Schwefels. zeigt grünl. Dichroismus. — *Chlorphenylaposafranon* (IV.) entsteht, wenn man die alkoh. Leg. von II. mit 2,5 Tln. Anilin versetzt. Messingglänzende Nadeln aus h. W.; l. in konz. Schwefels. mit grüner, in W. oder A. mit blauvioletter Farbe. — Pt-Salz, (C₁₆H₁₁N₃Cl₂)₂·PtCl₆. Fast schwarze, metallisch glänzende Blättchen. — Nach Verss. von S. Meyer läßt sich auch das *Isorosindon* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2755; C. 97. I. 46) (V.), mittels POCl₃ + PCl₅ leicht

VII.

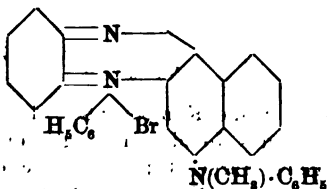


VIII.

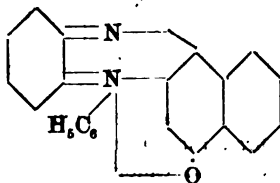


umsetzen; das entstehende *Chlorphenylnaphthophenazoniumchlorid* (VI.) scheidet sich beim Zufügen von A. zu seiner goldgelben Leg. in abs. A. in sehr langen, braungelben Spießen ab, die in W. und A. ll. sind; aus seiner wss. Leg. mit NaCl gefällt, enthält das Salz 1 Mol. H₂O. — Bromid, C₁₆H₁₁N₃ClBr. Bräunlichrote, glänzende

IX.

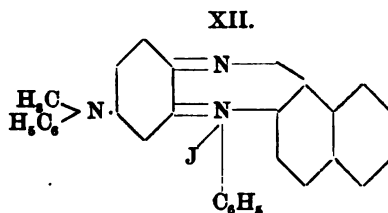
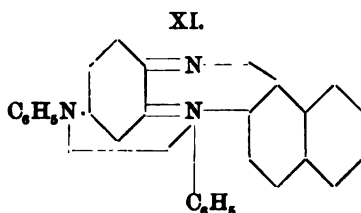


X.

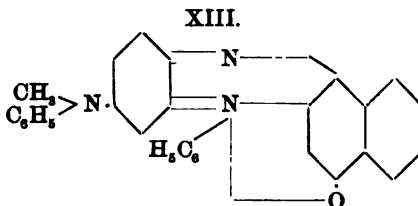


Tafeln. — Jodid. Dunkelgrüne Kryställchen. — Nitrat. Braune Tafeln; in W. zwl. — Pt-Salz. Ziegelrote Nadelchen. — Au-Salz. Krystallinischer, roter Nd. aus W.; wl. — Aus der mit Anilin versetzten alkoh. Leg. des Chlorids scheiden sich allmäh-

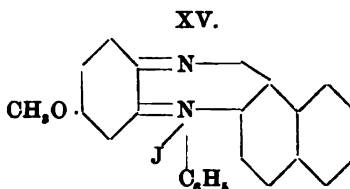
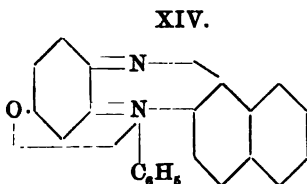
lich kupferglänzende Krystallkrusten von *salzs. Phenylisorosindulin* (VII.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2754; C. 97. I. 46) ab; die aus der alkoh. Lsg. dieses Salzes mit NH_3 abgeschiedene freie Base kam aus Bzl.-Lg. in bronceglänzenden Prismen oder kupferroten warzenförmigen Krystallen vom F. 168—170° heraus.



Beim mehrstündigen Erhitzen mit 3—4 Tln. CH_3Br auf 100° liefert *Phenylisorosindulin* (VIII.) ein *Brommethylat*, (IX.; grünlich-braune Krystalle aus A. und Ä.), welches, ähnlich den Dialphylisorindulinen von KEHRMANN und SCHAPOSCHNIKOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2628; C. 98. I. 53), schon bei längerem Stehen mit k. alkoh. KOH in *Rosindon* (X.) und Methylanilin gespalten wird. Aus dem isomeren *Phenylisorosindulin* (XI.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2754; C. 98. I. 46) u. 4—6 Tln. CH_3J bei 100° werden broncefarbene Blättchen des *Methylphenylisorosindulinjodides* (XII.) erhalten, welches sich bei der Einw. von alkoh. KOH völlig ab-

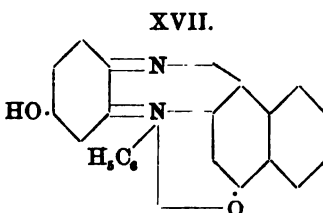
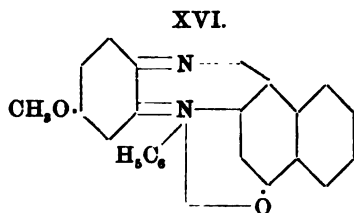


weichend von dem Rosindulinderivat IX. erhält: es geht hierbei in *Methylphenylamidorsindon* (XIII.) über. Derbe, grünschimmernde Krystalle aus A.; F. 235 bis 237°; die grüne Lsg. in konz. Schwefels. wird beim Erwärmen blau, beim Verdünnen mit W. violett; die alkoh. Lsg. ist rot mit brauner Fluoreszenz, die Lsg. in Bzl. fluoresziert feurigrot. — Pt-Salz. Grünschimmernde Prismen aus A. — Erhitzt man *Isorosindon* (XIV.) mit dem 5—10-fachen Gewicht CH_3J einige Stunden auf 100°, so tritt Addition zu dem *Jodmethylat* (XV.) ein. Grünmetallisch glänzende Nadeln



aus 60%ig. A.; spaltet sich bei 170—180° wieder in die Komponenten; l. in verd. A. mit braunroter Farbe. — Das durch Digestion des Jodides mit AgCl in alkoh. Lsg. gewonnene Chlorid ist in W. und A. mit gelber Farbe zll.; von ihm leiten sich ab: Pt-Salz, $(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OCl}) \cdot \text{PtCl}_4$. Rotbraune, glänzende Nadeln. — Au-Salz. Rote Nadeln. — Nitrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3$, aus dem Jodmethylat und Ag-Nitrat in verd. alkoh. Lsg. unter Zusatz von etwas Salpeters. erhalten, grünschillernde, beim Zerreiben gelbrote Blättchen. — Von k. alkoh. KOH wird das Jodmethylat im *Meth-*

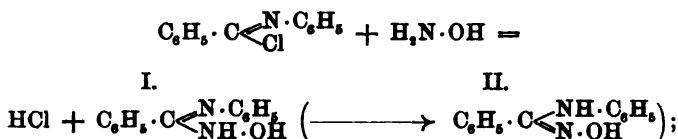
oxyrosindon (XVI.) umgewandelt. Rotbraune, krystallbenzolhaltige Blättchen aus Bzl. + A.; F. 264—265°; die violettblaue Leg. in konz. Schwefels. scheidet beim Verdünnen braune Flocken ab. — Chlorhydrat. Rotbraune Nadeln. — Beim mehrstündigen Erhitzen mit 5—7 Teilen konz. Salzs. auf 170° wird das salzs. Salz des *Oxyrosindons* (XVII.; LIEBIG's Ann. 272. 306; 286. 187; C. 93. I. 475; 95. II. 218),



welches dem Safranöl (I.) analog konstituiert ist, erhalten. — Erhitzt man die Verb. XVI. mit überschüssigem CH_3J auf 145—150°, so bilden sich braune Kryställchen mit grünem Reflex (aus A. + Ä.) eines *Jodmethylenates*, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$, welches schon bei 100° das Jodalkyl wieder abgibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 299—308. 28/2. [17/2.] Erlangen und Höchst a/M.)

STELZNER.

H. Ley, *Die Einwirkung von Hydroxylaminen auf Imidchloride u. zur Kenntnis der Anilidoxime*. Fügt man in alkoh. Leg. durch die berechnete Menge Na-Äthylat aus seinem Chlorhydrat in Freiheit gesetztes Hydroxylamin zur abs. äth. Leg. eines Imidchlorides, so erhält man die früher von TIEMANN und seinen Schülern (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1668; 22. 3159; C. 90. I. 269) aus Thioamiden u. $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ dargestellten *Anilidoxime* in völlig glatter Rk. — Hierbei ist anzunehmen, daß zunächst *Oxyamidine* (I.), z. B. nach folgender Gleichung, gebildet werden:



dieselben lagern sich jedoch sofort (vgl. v. PECHMANN, Einw. der Amine auf Imidchloride, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1781; C. 97. II. 484) in die tautomeren Anilidoxime (II.) um. Durch Kombination von Imidchloriden mit β -substituierten Hydroxylaminen nach dem gleichen Verf. gelang es dagegen, Verbb. darzustellen, die höchst wahrscheinlich Alkyl-derivate der hypothetischen Oxyamidine sind. — *Benzoxylanilidoxim* (II.), nach der Methode des Vf.'s dargestellt, schm. bei 138° u. zeigte im übrigen die Eigenschaften der von MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1669) nach dem Verf. von TIEMANN gewonnenen Substanz; wird in alkoh. Leg. von FeCl_3 intensiv blau gefärbt, während in äth. Leg. ein rotbrauner, in A. mit blauer Farbe l. Nd. ausgefällt wird, der wahrscheinlich ein Fe-Salz ist. — *Benzoxylanilidoxim-O-benzyläther*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wird aus dem Anilidoxim II. und Benzylchlorid in Ggw. von Na-Äthylat oder aus Benzanilidimidchlorid u. α -Benzylhydroxylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten. Seidenglänzende, verfilzte Nadeln aus verd. A., F. 76—77°; ll. in A., Ä., Aceton; wl. in Leg.; wird von FeCl_3 nicht gefärbt. — *Benzoxyl-o-toluidoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) : \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, aus *Benz-o-toluidimidchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (gelbliches Öl, Kp. ca. 173°), schmilzt bei 142° (STIEGLITZ: F. 147°, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 3160; C. 90. I. 269); giebt mit FeCl_3 in alkoh. Leg. eine bläuliche Färbung, in äth. Leg. einen rotbraunen Nd. —

Benzoyl-p-chloranilidoxim, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, aus *p-Chlorbenzanilidimidchlorid*, $C_6H_5 \cdot OCl : N \cdot C_6H_4Cl$ (Nadeln, F. 68°; regeneriert mit verd. A. leicht *p-Chlorbenzanilid*); Nadeln oder Blättchen vom F. 183°, die scheinend Krystallalkohol enthalten; ll. in Aceton, h. A.; wl. in Lg.; $FeCl_3$ -Rk. in A. blau, in Ä. rotbraun. — *Benzoyl-o-nitranilidoxim*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus *o-Nitrobenzanilidimidchlorid*, $C_6H_5 \cdot OCl : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (gelbe Nadeln, F. 67–68°; wird von A. weniger leicht zerlegt, als die Cl-Verb.); gelbe Blättchen, F. 187° unter Zers.; ll. in Aceton; wl. in Lg.; beim Erwärmen mit alkoh. KOH tritt intensive Rotfärbung ein. — Die Umsetzung von β -Benzylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$, mit Benzanilidimidchlorid verläuft nicht glatt; das *Benzylbenzylhydroxyamidphenylimidin*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, für welches Verfasser auch die isomere Formel $H_5C_6 \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5$

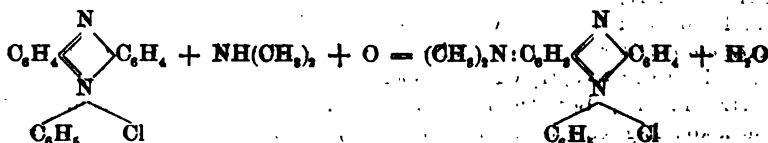
$\begin{array}{c} >O \\ | \\ N-CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$ in Betracht zieht, bildet glänzende Nadelchen aus verd. A. oder

Bzl., F. 148°; zll. in h. A., Bzl.; unl. in Lg.; $FeCl_3$ -Rk. in A. intensiv blau, in Ä. dunkel rotbraun; giebt mit alkoh. Cu-Acetat bronzefarbene, glänzende Blättchen, bezw. u. mikr. braunrote Nadelchen eines in A. wl. Cu-Salzes, $(C_{20}H_{11}N_2O)_2Cu$; verhält sich den Diazooxyamiden, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(OH) \cdot R$, von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 104; C. 96. I. 486) vielfach ähnlich. — Mit Benzoldiazoniumchlorid vereinigt sich das Benzenylanilidoxim in alkal. Lsg. zu hellgelben, mikr. Nadelchen, die bei ca. 135° braun werden und sich gegen 155–160° völlig zers.; die Substanz, die schon gegen sd. A. sehr empfindlich ist u. von SS. unter N-Entw. zerlegt wird, stellt ein Na-Salz, $C_{18}H_{14}N_4O \cdot Na$, dar, dem wahrscheinlich die S. $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot N(C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$ zu Grunde liegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 240–46. 28/2 [5/2.] Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.)

STELZNER.

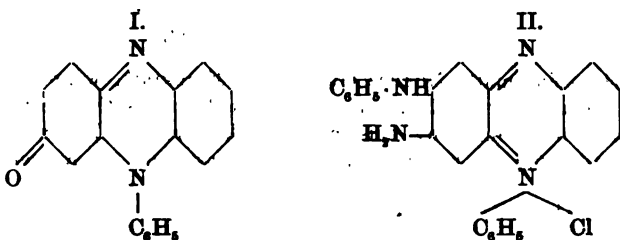
W. Schaposchnikoff, *Über die Azoniumchromogene*. (Nachlese von Ref. C. 96. II. 1108; 97. I. 286; 97. II. 352.) Vf. gelangt zu folgenden Endergebnissen: 1. Aposafrafin und Indulin sind Amidoderivate von Azoniumbasen, in die sie durch Diazotierung etc. übergeführt werden können. 2. Die Azoniumbasen besitzen starke Basizität und bilden selbst kohlen saure Salze. 3. Die Salze der Azoniumbasen sind in ihrem Verhalten und Eigenschaften denen der Acetyl derivate des Aposafrafin u. Rosindulins sehr ähnlich. 4. Die Azoniumbasen zeigen Substitutionsreaktionen, die sonst nur noch für die Orthochinone charakteristisch sind. 5. *Phenylphenazonium* und *Phenylphaptazonium* sind die Chromogene der Safranine und der Induline.

Kohlens. Acetylposafrafin durch Einleiten trockener CO_2 in die äther. Lsg. der Base. Braune Krystalle. Durch W. zersetzt. — Das Phenylphenazonium, $C_{18}H_{14}N_2X$, wird am besten als Fe_2Cl_6 -Doppelsalz isoliert. — *Salze*: $(C_{18}H_{14}N_2)_2Cr_2O_7$, dunkelvioletter Nd.; gelbe Prismen aus W. — $(C_{18}H_{14}N_2Cl)_2PtCl_6$, mikrokrySTALL. Pulver; fast unl. — $C_{18}H_{14}N_2Cl \cdot AuCl_3$, gelbes Pulver. — $C_{18}H_{14}N_2Cl \cdot HgCl_2$, orangefarbener Nd., swl. in W. — *Pikrat*, braunroter Nd.; feine Nadeln aus W. — *Aposafrafin* (I.), erhalten in guter Ausbeute durch Zers. des Fe_2Cl_6 -Salzes des Phenylphenazoniums mit NaOH in verd. alkohol. Lsg., Abfiltrieren vom $Fe(OH)_3$, Ansäuern, Durchleiten von Luft unter Anwärmen, Ausfällen des Prod. mit Na-Acetat u. Umkrystallisieren aus Bzl. — *Dimethylposafrafin* (wie Safranin aus Phenazonium durch NH_3); durch Einw. von $NH(OH)_2$ auf:



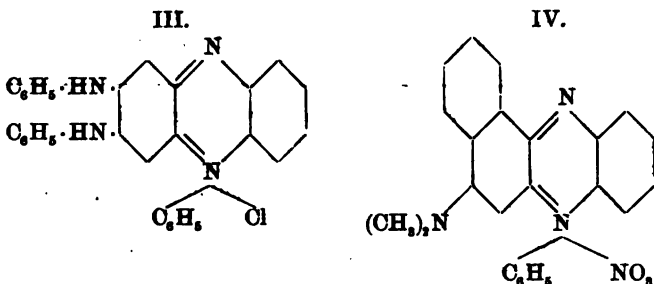
das in verd. A. gel. Fe_2Cl_6 -Doppelsalz unter Durchleiten von Luft. Aus W. dicke Prismen; in A. violett; ohne Fluoreszenz. — Das Chloroplatinat und Chromat sind swl. mikrokryst. Pulver.

Phenylaposafranin (Anilinophenylphenazonium, II.). Darst. Einw. von Anilin auf die alkoh. Lsg. des Fe_2Cl_6 -Doppelsalzes des Phenazoniums unter Durchleiten von Luft. — HCl-Salz. Dunkelblaue Prismen; färbt Wolle und Seide heliotrop. — Bei Anw. von 7 Tln. Anilin auf 1 Tl. Phenazonium entsteht das *Anilidophenylaposafranin*



(III.), dunkelgrüne Krystalle; in A. mit fuchsinroter Farbe l., in W. unl. — *Dimethylrosindulin* (IV.), dargestellt aus Phenylaposafranin, wie das entsprechende Safranin aus dem entsprechenden Phenazonium. — Aus angesäuertem W. grüne Blättchen; färbt Wolle und Seide karmisrot.

Das Chloroplatinat (rotviolett) und das Chromat (dunkelrot) swl. — *Rosindon*. Darst. entsprechend der des Apasafranons.

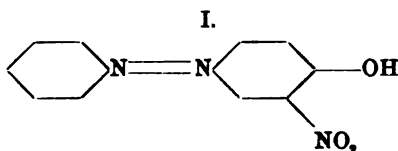


Das *Naphtophenosafranin* ist in seinem Verhalten, seinen Salzen wie auch seinen Derivaten dem des Phenosafranins völlig analog. Dunkelgrüne Krystalle, in W. ll. mit kirschroter Farbe und orangegelber Fluoreszenz. Es wird dargestellt durch Einw. von NH_3 auf das Acetyl-Monamidophenylaposafranin und Schütteln, eventuell Durchleiten von Luft. Dieselbe Rk. kann auch angewandt werden, um andere basische Radikale in den Phenazinkomplex einzuführen; es wurden so dargestellt: *Anilinonaphtophenosafranin*, blaugrüne Töne auf Seide. — *Piperidinderivat*, rein rosa auf Wolle und Seide, Färbung ähnlich der mit Magdalarot. — *m-Toluyldiamin* auf Seide und Wolle Mauve. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 535—65.)

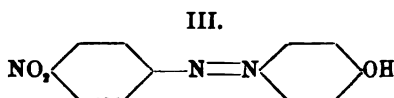
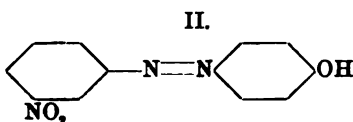
PINKUS.

Julius Altschul, *Versuche über die Kuppelung von Diazoverbindungen mit Nitrophenolen und Nitronaphtolen und über die Nuance einiger dabei entstehender Azofarbstoffe*. Die Nitrophenole kuppeln sich mit Diazoverbb. viel träger, als Phenol selbst. Das p-Nitrophenol giebt dabei, da die Parastellung zum OH besetzt ist, keinen Azofarbstoff, sondern einen den Diazoamidoverbb. analogen Körper. Mit der Konzentration der wss. Lsg. nimmt die Kuppelungsfähigkeit der Nitrophenole beträchtlich zu. Bei Kombination von o-, m- u. p-Nitrophenol mit Diazobenzolchlorid

war bei einer Verdünnung von 1 : 175 nach mehreren Minuten 80, 72 und 90% des Diazochlorids unverändert, bei einer Verdünnung von 1 : 60 dagegen nur 5, 40 und 90%. Der Farbstoff aus o-Nitrophenol (I.) hat ähnlich dem Farbstoff aus m-Nitranilin



und Phenol (II.) eine matte Nuance und geringe Farbkraft, während der Farbstoff aus p-Nitranilin und Phenol (III.) ein kräftiges u. lebhaftes Orange ist. Es scheint dies damit zusammenzuhängen, daß in den beiden ersteren Farbstoffen die Nitrogruppe in Metastellung, im letzteren dagegen in Parastellung zur Azoverkettung steht.

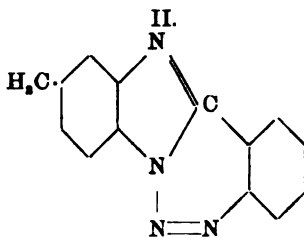
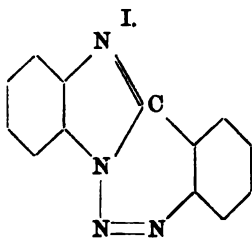


Vf. dehnte seine Unterss. aus auf die Nitronaphtole, $\text{NO}_2 : \text{OH} = 5,2 \text{ u. } 8,2 \text{ u.}$
 4.1. Alle drei kuppeln sich leicht mit Diazoverbb., besonders die beiden ersteren. Die Farbstoffe liefern, nach Art des Paranitranilinrots auf der Faser erzeugt, schöne, klare Töne, aber nur wenig von den mit β -Naphtol selbst erzeugten verschieden. Die Farbstoffe aus 1,4-Nitronaphtol zeigen nicht mehr den Charakter von α -Naphtol-farbstoffen, sondern nähern sich auch mehr den β -Naphtolfarbstoffen.

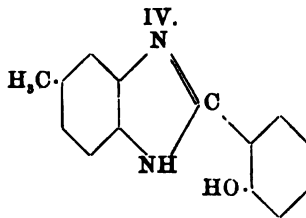
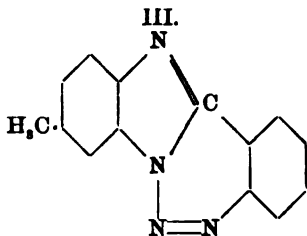
Diazolösung aus:	Färbt Baumwolle, welche grundiert ist, mit:				
	α -Naphtol.	β -Naphtol.	5.2-Nitro- naphtol.	8.2-Nitro- naphtol.	4.1-Nitro- naphtol.
Anilin	Katechu- braun.	Orangegelb.	Orange.	Orangegelb.	Ziegelrot.
p-Toluidin	Braun.	Orange.	Orange.	Orange.	Terrakotta.
m-Nitranilin	Braun.	Orangegelb.	Orangegelb, rotetichig.	Orangegelb, gelbetichig.	Braunrot.
p-Nitranilin	Braun.	Türkischrot.	Orange.	Gelborange.	Rotbraun.
β -Naphtylamin	Schwarz- braun.	Blaurot.	Bräunlichrot.	Scharlach.	Braunrot.
Benzidin	Puce.	Braunviolett.	—	—	Braunviolett.
Primulin	—	Türkischrot.	Bräunlichrot.	Gelbetichig- rot.	—

Auch der Säurefarbstoff aus Diazobenzol-p-sulfonsäure u. 1,4-Nitronaphtol zeigt große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden β -Naphtolfarbstoff. (Chem.-Ztg. 22, 115 bis 116. 12/2. Färbereilab. Techn. Hochsch. Dresden.)
 MUHLERT.

St. von Niementowski, *Über Azimidverbindungen der Benzimidazole*. Löst man Alkalinitrite auf mit HCl angesäuerte, weingeistige Legg. der o-Amidobenzimidazole (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3062; C. 98. I. 332) einwirken, oder erwärmt man die neutralen alkoh. Legg. mit Amylnitrit, so werden in quantitativer Ausbeute *Azimide der Benzimidazole* erhalten, die sich von dem Typus I. ableiten. Die neuen Substanzen sind krystallisierte gelbe Verbb. von schwach basischem Charakter; sie sind l. in organischen Solvenzien und starken SS., unl. und auch in der Siedehitze unangreifbar durch Alkalien. Beim andauernden Kochen mit verd. Schwefels. tritt Abspaltung des Diazostickstoffs und B. von Phenolen ein; ähnlich den Diazoamidoverbb. liefern die Azimide der Benzimidazole beim Verschmelzen mit β -Naphtol (oder anderen Phenolen) rote Azofarbstoffe. — *Azimid des (β)-o-Amidophenylbenzimidazols* (I.). Hellgelbe, glänzende Nadeln aus A.; F. 207–208°; ll. in CHCl_3 , Bzl.,

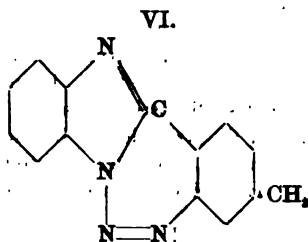
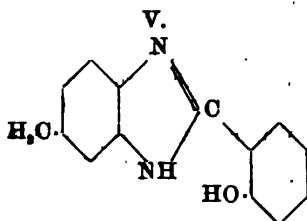


Aceton; schwerer l. in A., Ä., Eg.; unl. in W. — Chlorhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$. Graugelbe, glänzende Nadeln oder Stäbchen; F. 200° unter Aufschäumen; wird von W. zerlegt. (Bezüglich der Frage, ob in diesem und in den folgenden Salzen noch der unveränderte sechsgliedrige Azimidoring anzunehmen ist, oder ob schon Derivate wahrer Diazoverbb. vorliegen, ist Vf. der Ansicht, daß die Körper in festem Zustande Azimidoderivate, in Leg. jedoch, in einer mit der Temperatur wachsenden Quantität, als Diazosalze auftreten.) — Au-Salz, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus gelben, baumartigen Aggregaten bestehender Nd., der sich zwischen 100–150° tief gelb färbt, bei 150° plötzlich hellcitronengelb, bei 170° dunkelbraun wird u. bei 220° unter Aufschäumen schm.; bei 105° wird das Salz wasserfrei. — *Azimid des (β)-o-Amidophenyl-m- (resp. p-) -tolimidazols* (II., bzw. III.). Gelbe Nadeln; F. 187 bis 188°; liefert beim Kochen mit verd. Schwefels. (β)-o-Oxyphenyl-m- (resp. p-) -tolimid-

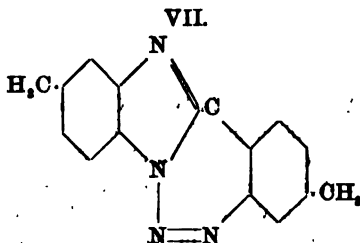


azol (IV., bzw. V.); Nadeln aus A. vom F. 241°, die in A. ll., in Ä. wl. sind. — *Azimid des (β)-o-Amido-p-tolylbenzimidazols* (VI.). Gelbe, am Licht sich dunkler färbende Nadeln; F. 185°; unl. in W., Alkalien; fast unl. in Ä., sonst ll.; wird von KMnO_4 -Leg., trotz Anwesenheit der CH_3 -Gruppe, nicht angegriffen. — Pt-Salz, $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Braune, ziemlich dicke, gezahnte Blättchen, die bei 275° erweichen, bei 290° aber noch nicht schmelzen. — *Azimid des (β)-o-Amido-p-tolyl-m- (resp. p-) -tolimidazols* (VII., bzw. VIII.). Hellgelbe Nadeln; F. 197°; l. in A., Ä.; ll. in k. Bzl., sd. Aceton, Essigsäureanhydrid.

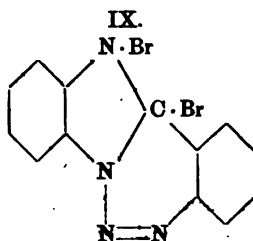
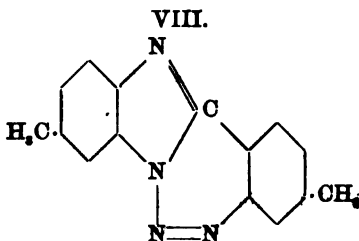
Die Einwirkung von Br auf die Azimide vollzieht sich in der Art, daß zunächst 1 Mol. des Halogens addiert wird zu Körpern, die sich vom Typus IX. ableiten dürften, da sie mit NH_3 die ursprünglichen Azolimide regenerieren; dann bilden sich auch höher bromierte Prodd. u. in ganz untergeordnetem Maße in den Benzol-



kernen substituierte Verb. — Dibromid des (β)-o-Amidophenylbenzimidazols (IX.), entsteht bei der Einwirkung von 8,8 g in 30 g Eg. gel. Br auf 6 g in 100 g Eg. gel. Azimid im zerstreuten Tageslicht bei Zimmertemperatur. Krystallinische, orange M., die bei 112° zu einer roten, Gas entwickelnden Fl. schm.; giebt an der Luft Br ab.



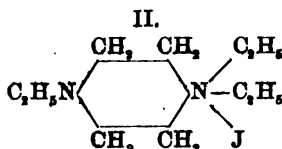
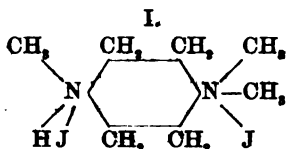
— Nebenprod. der Rk. ist ein Monobromid, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrN}_4$, vom F. ca. 140° , das auch bei der Einw. von W. auf die Verb. IX. entsteht; durch fraktionierte Krystallisation aus A. kann man es in zwei Isomere zerlegen, von welchen das eine schwerer lösl., derbe, baumartig verwachsene, blaßorange Nadeln bildet, die bei $131\text{--}132^\circ$ zu einer klaren, rötlichen Fl. schm., während das andere, in A. leichter l., in feinen, dunkelgelben Nadelchen auftritt, die sich zu einer wolligen, stark elektrischen M. zusammenballen u. bei ca. 146° zu einer rötlichen, etwas trüben Fl. schm. — Aus dem Azimid des (β)-o-Amido-p-tolylbenzimidazols (VI.) wurden folgende Bromprodukte erhalten:



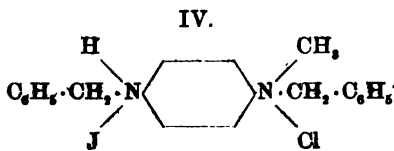
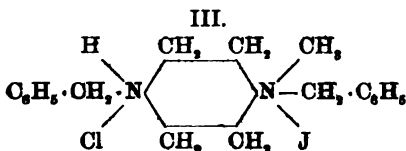
Orange, bei 175° unter Aufschäumen schm. Nadeln; derbe, rote Kryställchen, die bei ca. 150° weiß werden und bei 290° noch nicht schm.; ein Tribromid des Dibromazimids, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_3\text{N}_4$ (orangerot, krystallinisch; F. $120\text{--}130^\circ$ unter Zers.), welches durch Behandlung mit NH_3 das Dibromid, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_4$, ergibt (strohgelbe Blättchen aus Eg.; F. 257° ; unl. in W., A., Aceton; schwache Base; giebt mit β -Naphthol eine

rote Schmelze). — Aus dem Azimid des (β)-o-Amido-p-tolyl-m- (resp. p-)tolimidazols (VII. und VIII.) wurden das Pentabromid, $C_{10}H_{11}Br_5N_4$ (blutroter Nd.; F. ca. 155° unter Zers.), u. das Monobromsubstitutionsprod. $C_{10}H_{11}BrN_4$ vom F. 254° gewonnen. — *Azofarbstoffe der Azimide*. Mit β -Naphтол, Resorcin etc. kuppeln die Azimide; besonders leicht beim Aufkochen der alkoh., mit Minerals. versetzten Legg., zu roten Azofarbstoffen, die durch $SnCl_4$ entfärbt werden. Die völlige Reinigung der Prodd. ist wegen der Hartnäckigkeit, mit welcher sie Reste der Phenole zurückhalten, sehr erschwert. — β -Naphтол-(β)-o-axobromphenylbenzimidazol. Hoehrote Nadeln; F. 160 bis 170°. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{15}BrN_4O \cdot HCl$. Ziegelrote Krystalle aus Eg.; F. ca. 252° unter Zers.; in konz. Schwefels. mit dunkel kirschroter Farbe l. — β -Naphтол-(β)-o-azo-p-tolylbenzimidazol. Chlorhydrat, $C_{18}H_{15}N_4O \cdot HCl$, ziegelrote, krystallinische M.; F. 270° unter Zers.; Lsg. in konz. Schwefels. kirschrot. — Der aus (β)-o-Amido-p-tolyl-m- (resp. p-)tolimidazol und β -Naphтол entstehende Azofarbstoff schmolz, noch nicht völlig rein, bei 147–150°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 314–23. 28/2. [17/2.] Lab. f. allgem. Chemie d. Techn. Hochschule, Lemberg.) STELZNER.

Willem van Rijn, *Untersuchungen über das Auftreten von Stereoisomeren bei einigen Piperazin- und Äthylendiaminderivaten* (Forts. zu S. 380). *Diäthylpiperazin*. Wird dargestellt durch Erwärmen einer wss. Piperazinslg. mit einem Überschuss von Äthylschwefelsaurem Kalium. Ausbeute gering. Gereinigt wurde es durch Überführung in das Chloroplatinat und Umkrystallisieren des letzteren aus h. verd. Salzsäure. — Bei *Einwirkung von Methyljodid auf Piperazin* (4 : 1 Mol.) wurde Verb. I. erhalten. Kleine Prismen (aus W.), zers. bei 260° ohne F. Giebt mit einem Mol. CdJ_2 ein in kleinen, weissen Prismen kryst. Doppelsalz. — Bei *Einwirkung von Jodäthyl auf P.* bei Wasserbadtemperatur entsteht Verb. II. Weisse Nadeln (aus A.), F. 240°, unl. in k. W., Ä., Chlf., Lg., Bzl., OS_2 , l. in A. Durch Addition von CdJ_2 entsteht ein weisse Nadeln bildendes Doppelsalz. Analog verläuft die *Einwirkung von Propyljodid auf P.*



Vf. versuchte dann, die Isomeren III. und IV. darzustellen, indem er aus III. durch verd. $NaOH$ zunächst das freie Dibenzylpiperazinmonojodmethylat abschied, dieses mit frisch gefälltem $AgCl$ in das Chlormethylat umwandelte und dann mit HJ versetzte. Es entstand jedoch dabei durch Umlagerung wieder Verb. III.

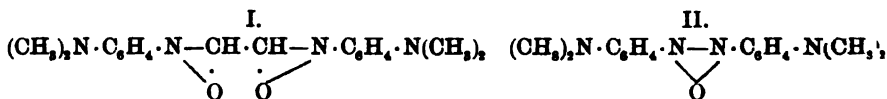


Symmetrische Methyläthylpropyläthylendiaminderivate. Durch Einw. von Propyljodid auf p-Methyläthyläthylendiamin ($CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_2H_5 \cdot CH_3$) erhielt Vf. ein Gemisch von Mono- u. Dipropyljodidverb., die in Form ihrer Chloroplatinatse getrennt werden konnten. Das Doppelsalz der ersten Verb. bildet rötliche Nadeln, das der zweiten rötlichgelbe Blättchen. Andere Salze dieser beiden Basen konnten nicht krystallisiert erhalten werden. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 10. 43–52. Leiden. Februar.) MUHLERT.

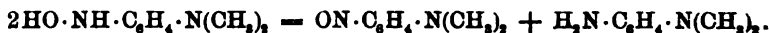
A. Junghahn, *Neue Methoden zur Darstellung von Tetrazinderivaten*. Alkylierte Dihydrotetrazine der Formel $R \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NH} - \text{NH} \\ \text{N} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} C \cdot R$, die von PINNER (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1871; C. **97**. II. 752) aus den Einwirkungsprodd. des Hydrazins auf Imidoäther isoliert wurden, lassen sich leicht durch Kochen von Thioamiden mit was. 6,5-fachnormaler Hydrazinlg. in 96%igem A. bereiten. Auf diesem Wege wurden *Diphenyldihydrotetrazin*, $C_{14}H_{12}N_4$, und *Dibenzylidihydrotetrazin*, $C_{16}H_{14}N_4$, dargestellt u. identifiziert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 312—13. 28/2. [16/2.] Techn. Hochsch. Charlottenburg.) STELZNER.

H. Canasse, *Einwirkung von Acetaldehyd auf Phenylhydrazin*. Veranlaßt durch die Kritik von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1240; C. **97**. II. 112) hat Vf. seine Unters. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 234; C. **97**. I. 472. 649) wiederholt. Aldehyd des Handels wurde unter Zusatz von wenig H_2SO_4 destilliert, 25 g des Destillats mit 2 g Phosphors. und 100 g W. versetzt. Andererseits wurden in 1 l lauwarmer normaler Phosphors. 30 g Phenylhydrazin gegeben, das Ganze einige Tage zusammen stehen gelassen, nach Zusatz von Tierkohle filtriert u. mit der Aldehydlg. vereinigt. Es scheiden sich Krystalle u. ein Öl aus. Die Krystalle sind das Hydrazon des Acetaldehyds, $C_9H_{10}N_2$. Das Öl enthält *Triäthylidendiphenylhydrazin*, $C_{18}H_{22}N_2$, F. 109—110°, welches aus dem Öl durch Behandeln mit FEHLING'scher Lsg. isoliert wird. Bei der Einw. von Acetaldehyd auf Phenylhydrazin entsteht also zuerst Acetaldehydhydrazon, dann, wenn die Fl. reicher an Phosphors. geworden ist, scheidet sich das zweite Prod. aus. Die S. wirkt polymerisierend. Man kann diese Thatsache in folgender Weise darlegen: Man teilt eine Menge des Aldehyds in 2 Teile, die eine versetzt man mit HF und vermischt dann beide Lsgg. mit Phenylhydrazinphosphat. Mit dem reinen Aldehyd erhält man einen Nd., der zu $\frac{3}{4}$ aus Hydrazon und zu $\frac{1}{4}$ aus Triäthylidenverb. besteht. Die mit HF versetzte Lsg. giebt fast nur Triäthylidenverb. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 145—47. 20/2.) HERSE.

H. v. Pechmann und **Wilhelm Schmitz**, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitrosobasen*. Ersetzt man in den zur Bereitung des Glyoxim-N-phenyläthers gegebenen Vorschriften (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2461. 2871; C. **97**. II. 1139; **98**. I. 31) das Nitrosobenzol durch aromatische Nitrosobasen, so erhält man basische Substitutionsprodd. des genannten Ä., von welchen die folgenden beschrieben werden: *Tetramethyldiaminoglyoxim-N-phenyläther* (I.) bildet sich aus Ni-

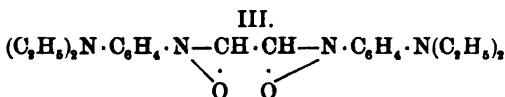


trosodimethylanilin und Diazomethan in äth. Lsg., neben einer in silberglänzenden Blättchen vom F. 224—225° krystallisierenden Base noch unbekannter Konstitution. Rote Nadelchen, F. 245° unter Zers.; l. in A. oder CHCl_3 mit roter, in Eg. mit violetter Farbe; beim Übergießen mit 20%iger Salzs. tritt Spaltung in *Glyoxal*, $\text{OHC} \cdot \text{CHO}$, und *p-Dimethylaminophenylhydroxylamin* ein, welches jedoch sofort — ähnlich wie die Aldehyde in Alkohole u. SS. — in *Nitrosodimethylanilin* u. *Aminodimethylanilin* weiter zerlegt wird:

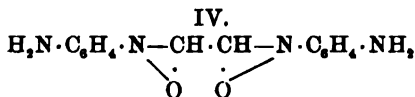


Neutralisiert man die Fl. mit Soda, so schliessen sich Glyoxal und Aminodimethylanilin zum *Tetramethyldiaminoglyoxaldiamil*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, zusammen. Gelbbraune Blättchen aus h. Xylol, F. 256—257°; unl. in W., wl. in A., ll. in CHCl_3 ; die gelbgrüne Lsg. in konz. Schwefels. färbt sich

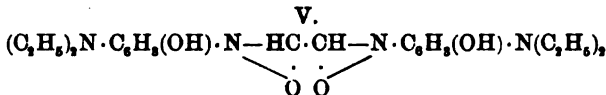
durch einen Tropfen Salpeters. tief rot; verdd. SS. scheinen die Verb. partiell in ihre Komponenten zu spalten, da eine derartige Lsg. die Methylenblauk. giebt; beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht *Glyoxalosaxon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, welches auch beim Kochen der alkoh. Lsg. des Tetramethyldiaminoglyoxim-N-phenyläthers mit Phenylhydrazin erhalten wird. — Alkoh. Kali greift den substituierten Ä. viel schwieriger an, als den Glyoxim-N-phenyläther selbst; erst bei anhaltendem Kochen wurde *p-Axoxydimethylanilin* (II.) erhalten (gelbe Nadelchen aus A., F. 141–142°). — Bei der Reduktion der Verb. I. mit Zn + Eg. bildet sich



schon in der Kälte *p-Aminodimethylanilin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, bei der Oxydation mit CrO_3 tritt der Geruch nach *Chinon*, $C_6H_4O_2$, auf. — *Tetraäthyläminoglyoxim-N-phenyläther* (III.) aus Nitrosodiäthylanilin und Diazomethan. Glänzende rote Nadelchen aus phenolhaltigem Bzl. und Ä. oder $CHCl_3$ u. Ä., F. 204°. — *Diaminoglyoxim-N-phenyläther* (IV.) aus Nitrosoanilin u. Diazomethan. Mikrokrystallinisches,



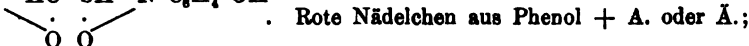
leichtes, rotes Pulver, F. 208°; in W. etwas l., sonst swl. oder unl. — *Tetramethyldiaminodi-m-oxyglyoxim-N-phenyläther* (V.) entsteht in wenig glatter Rk. aus m-Oxy-p-nitrosodiäthylanilin und Diazomethan, wobei auffällig ist, daß das überschüssig



vorhandene Diazomethan die OH-Gruppen nicht methyliert. Diamantglänzende, dunkelgrüne Nadelchen aus Bzl., F. 168°; l. in Bzl. mit schön roter, in Alkalien mit tief blauroter Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 293–96. 28/2. [14/2.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.)

STELZNER.

H. v. Pechmann u. Eugen Seel, *Über die Einwirkung von Diazomethan und von Jodmethyl und Kali auf Nitrophenol*. Die Einw. von Nitrophenol auf Diazomethan führt nicht, analog wie die Rk. zwischen Diazomethan und den im vorstehenden Referat erwähnten Nitrosoverb., glatt zum Dioxyglyoxim-N-phenyläther, sondern es entsteht in sehr erheblicher Menge als Nebenprod. der *Chinonoximmethyläther*, $O : C_6H_4 : N \cdot OCH_3$ (BRIDGE, LIEBIG's Ann. 277. 87; C. 93. II. 970), welcher dadurch entsteht, daß das Nitrosophenol, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NO$, auch in seiner tautomeren Form als Chinonoxim, $O : C_6H_4 : N \cdot OH$, reagiert. — *Dioxyglyoxim-N-phenyläther*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N - HC \cdot CH - N \cdot C_6H_4 \cdot OH$

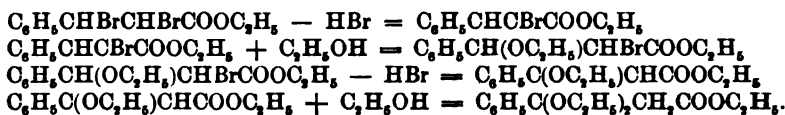


färbt sich bei 210° dunkel, zers. bei 250°; in W. und den üblichen organ. Solvenzien unl.; aus der roten Lsg. in NaOH oder NH_3 wird die Verb. durch verdd. SS., auch CO_2 , unverändert wieder abgeschieden; beim anhaltenden Kochen mit verdd. SS. tritt Spaltung unter B. von *Glyoxal* und Spuren von Ameisens. u. Formaldehyd ein; die Einw. von w. verd. Salpeters. ergibt *1,3,4-Dinitrophenol*; beim Erhitzen mit CrO_3 -Gemisch tritt Chinongeruch auf; beim Kochen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. wird *Glyoxalosaxon*, $C_{14}H_{14}N_2$, erhalten. — Mit dem Dioxyglyoxim-N-phenyläther

erwies sich die von TER MEER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 625; C. 75. 437) bei der Einw. von CH_3J und KOH auf Nitrosophenol erhaltene rote Verb. identisch, welche BRIDGE (l. c.) für ein Polymeres des Chinonoximethyläthers gehalten hat; ihre Entstehung bei dieser Rk. wird man auf eine Oxydation des Jodmethyls zu Glyoxal zurückführen müssen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 296–99. 28/2. [14/2.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.)

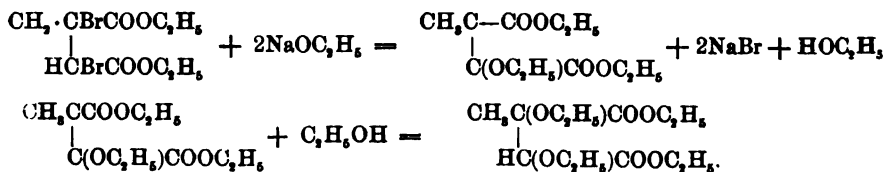
STELZNER.

Virgil L. Leighton, *Die Einwirkung von Natriumäthylat auf $\alpha\beta$ -Dibromhydrozimmtsäureester, Citradibrombrenzweinsäureester und $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureester*. Die Unters. wurde zur weiteren Prüfung der Anschauungen von MICHAEL und BUCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2512. 29. 1792; C. 95. II. 962. 96. II. 343) über die Einw. von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureester und analoge Verbb. unternommen. Ein Überschuß von 20% über 2 Mol. Natriumäthylat wirkt in alkoh. Lsg. auf $\alpha\beta$ -Phenylidibrompropionsäureester unter B. von β -Äthoxyzimmtsäureester neben wenig Diäthoxyphenylpropionsäureester. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Um ein bromfreies Prod. zu gewinnen, liefs der Vf. den in alkoh. Suspension mit Natriumäthylat behandelten Dibromhydrozimmtsäureester drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und kochte ihn sodann 2 $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, setzte mehr Natriumäthylat zu und kochte wieder 2 Stunden. Es entstand etwas *Phenylpropionsäure*, F. 136° und ein Öl, welches durch Vakuumdestillation in zwei Fraktionen zerlegt wurde. Der β -Äthoxyzimmtsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$, hat Kp. 154–155°. Bei der Verseifung durch 4%ige wss. Kalilauge entsteht β -Äthoxyzimmtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CHCOOH}$. Die S. bildet dünne, durchsichtige, gut ausgebildete Krystalle, F. 164–165°, ist fast unl. in h. W., l. in A., wl. in Ä. unl. in h. Lg. Aus dem Ester und aus der S. entsteht bei Erhitzung mit HCl in alkoh. Lsg. *Benzoylessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOH}$, F. 102–103° unter Zers. Von den Salzen der Äthoxyzimmts. bildet das Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CHCOOAg}$ mkr. Nadeln; das Calciumsalz $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CHCOO}]_2\text{Ca} + 8\text{H}_2\text{O}$ bildet weisse Nadeln und verliert Krystallw. vollständig nur unter Zers. Das Kupfersalz ist krystallinisch u. in W. wl.; auch das Blei- und Zinksalz sind wl. Der neben dem Äthoxyzimmtsäureester entstehende *Diäthoxyphenylpropionsäureester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, ist ein Öl, Kp._{10} 146–148°, welches nicht ganz rein erhalten werden konnte. Es giebt bei der Verseifung mit wss. Ätzkali in der Kälte Benzoylessigsäure.

Citradibrombrenzweinsäureester wurde aus Citraconsäureanhydrid durch Überführung in den Ester und dessen Behandlung mit Brom in Kohlenstofftetrachloridlsg. dargestellt. Auch dieser Ester mußte mit einem Überschuß über 2 Molekülen Natriumäthylat behandelt werden, damit ein bromfreies Prod. erhalten wurde. Es entsteht ein neutrales Öl, das durch Vakuumdestillation in zwei Fraktionen zerlegt wurde, den Äthoxycitraconsäureester u. den in grösserer Menge entstandenen Diäthoxybrenzweinsäureester. Die B. beider Verbb. erfolgt wahrscheinlich nach dem Schema:



Der *Äthoxycitraconsäureester* hat Kp_{16} . 140°. Bei Verseifung mit 4% ig. Kalilauge in der Kälte entsteht die *Äthoxycitraconsäure*, $CO_2HC(CH_2)C(OC_2H_5)COOH$, ein dickflüssiges Öl, welches nicht zur Erstarrung gebracht werden konnte. Die Salze der S. sind mit Ausnahme des Blei- und Silbersalzes in W. sl. Das durch A. gefällte Bariumsalz hat die Formel $CO_2C(CH_2)C(OC_2H_5)COOBa \cdot H_2O$. Bei Behandlung mit konz. Salzs. giebt der Ester keine Oxalpropionsäure, beim Kochen mit 10% iger Schwefels. entsteht Propionylameisensä., deren Hydrazon, F. 148—149°, analysiert wurde. Durch Natriumäthylat wird der Ester zum Teil in Diäthoxybrenzweinsäureester übergeführt. Der *Diäthoxybrenzweinsäureester* hat Kp_{18} . 157°. Die durch verd. Kalilauge oder Salzs. in der Kälte abgeschiedene *Diäthoxybrenzweinsäure* konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Das Silbersalz, $C_6H_{11}O_6Ag$, u. das Bleisalz sind fast unl., die übrigen Salze ll. Daß die S. die symmetrische Struktur besitzt, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß, während die as. Diäthoxybernsteins. mit Phenylhydrazin wie Oxalessigs. reagiert, die Diäthoxybrenzweins. mit Phenylhydrazin nicht reagiert. Auch entsteht beim Kochen der S. mit 10% iger Schwefels., durch welche as. Diäthoxybernsteins. in Brenztraubensä. übergeführt wird, keine Propionylameisensä. — Bei der Einw. von Natriumäthylat auf $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureester entsteht ein unter 9 mm Druck bei 64—65° sd. Gemisch von Äthoxyakrylsäureester und Diäthoxypropionsäureester, welches seiner geringen Menge wegen nicht weiter zerlegt werden konnte. (Amer. Chem. J. 20. 133—48. Februar. Tufts College.)

BODLÄNDER.

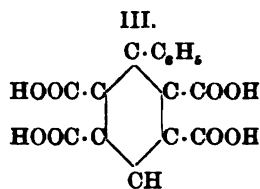
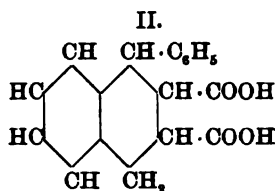
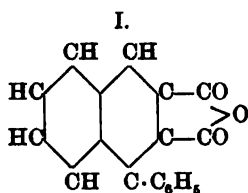
Wl. Markownikoff, *Parapseudopropylnaphtensäure (Hexahydrocuminsäure)*. Durch Reduktion der Cumins. (15 g) mittels Natrium (90 g) und kochendem Amylalkohol (700 g) erhält man ein anscheinend reines Prod. von konstantem F., das aber noch Beimengungen von unvollkommen hydrierten SS. enthält. Durch Behandeln mit Chamäleon gewinnt man die reine *Hexahydrocuminsäure*, $C_6H_{10} < \begin{smallmatrix} CO_2H \\ C_6H_7 \end{smallmatrix}$, monokline Krystalle (WERNADSKY), F. 94—95°, sl. in Bzl., Chlf., Ä. und PAe., unl. in k. W., von so schwach sauren Eigenschaften, daß selbst ihre Alkalisalze leicht durch W. zerlegt werden. So z. B. das Natronsalz, das beim Lösen der S. in Natronlauge entsteht; Silbersalz, $C_{10}H_{17}O_2Ag + \frac{1}{2}H_2O$, das bei längerem Trocknen auf 100° sich zers., Bariumsalz, flache Nadeln, Kalksalze: a. saures, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca + 2C_{10}H_{15}O_2$, kleine, nadelförmige Krystalle, zwl. in k. W., b. neutrales, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca$, die sich durch ihr Verhalten gegen CO_2 von einander unterscheiden. — *Methyläther*, $C_{10}H_{17}O_2CH_3$, Kp. 234—235°, D²⁰. 0,9465, aus dem Silbersalz der S. durch CH_3J , *Amid*, $C_{10}H_{17}ONH_2$, F. 167—168°, swl. in k. W., ll. in A., *Anilid*, $C_{10}H_{17}ONHC_6H_5$, F. 201 bis 202°, swl. in Ä. Bei früheren Unterss. mit der p-Methylnaphtens. (Hexahydro-p-toluyls.) hatten Vf. u. SEREBRJAHOFF gefunden, daß diese S. sich beim Erhitzen oder Überdestillieren in eine ölige, isomere S. umlagert, das scheint eine allgemeine Eigenschaft der p-SS. zu sein. Dest. der Hydrocumins. bei 269—290° liefert verschieden schm. Prodd., deren Unters. vorbehalten bleibt. — Zum Schluß stellt Vf. die bisher durch Hydrogenisation dargestellten acht Naphtenss. zusammen und erwähnt, daß auch die Mesitylensä. derart reduziert werden kann. (J. pr. Chem. [2] 57. 7/2. 95—103.)

ROTH.

Arthur Michael und John E. Bucher, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropionsäure*. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Acetylen-dicarbon. entsteht, wie die Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2511; C. 95. II. 962) gefunden haben, das Anhydrid der Acetoxymaleins., welches mit W. Oxalessigs. giebt. Es wurde die Einw. von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropionsä. in der Erwartung untersucht, dabei in analoger Weise eine β -Hydroxyzimmts. zu gewinnen. Indessen findet die Rk. in ganz anderer Weise statt, da ein Derivat des Naphtalins entsteht.

Die nach der Methode von PERKIN dargestellte Phenylpropiola. enthält immer beträchtliche Mengen von Allo- α -bromzimmt. Indessen kann trotzdem das unreine Prod. für die Rk. benutzt werden, da das Allo- α -bromzimmtsäureanhydrid leicht abgeschieden werden kann. Bei Erhitzung der unreinen Phenylpropiola. mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler entsteht das *Anhydrid von 1-Phenyl-2,3-naphthalindicarbonsäure*, $C_{18}H_{10}O_8$, Formel I.; es bildet harte, rechtwinkelige, durchsichtige Prismen, F. 255°, flüchtig ohne Zers., l. in A., Eg., Aceton und Natriumcarbonat. Aus den Legg. des Anhydrids in Alkalien wird es durch SS. unverändert gefällt. Aus alkal. Legg. werden die Salze der 1-Phenyl-2,3-naphthalindicarbonsäure erhalten; $C_{18}H_{10}O_4Na_2 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$, weisse, glänzende Tafeln, $C_{18}H_{10}O_4Ba \cdot 3H_2O$ (?), körniger Nd., $C_{18}H_{10}O_4Ca \cdot 3H_2O$, krystallinischer Nd., $C_{18}H_{10}O_4Ag_2$, körniger Nd. Durch Kochen des Anhydrids mit Methylalkohol und Schwefelsäure wurde der *Methylester*, $C_{18}H_{16}$ ($COOCH_3$), erhalten, weisse Prismen, F. 118—120°, ll. in h. Methyl- u. Äthylalkohol u. CCl_4 , weniger l. in h. Ä., wl. in k. A. — Als Zwischenprod. der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropiola. wurde zuweilen ein Öl, $C_{11}H_8O_2$, erhalten, das wahrscheinlich ein *gemischtes Anhydrid* der Essigs. und der Phenylpropiola. der Formel $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot CO \cdot O \cdot OC \cdot CH_3$ ist. Bei der Einw. von Anilin auf das Anhydrid $C_{18}H_{10}O_8$ entsteht eine *Verbindung* $C_{18}H_{10}O_8 \cdot NH_2C_6H_5$, durchsichtige Krystalle, F. 194° unter Zers., unl. in W., wl. in k. A. Da die Verb. durch wss. Natronlauge nicht gel., sondern zers. wird, so ist die Verb. wahrscheinlich nicht das saure Anilid der S. $C_{18}H_{10}(COOH)_2$.

Bei der Reduktion des Anhydrids, $C_{18}H_{10}O_8$, in alkal. Leg. mit Natriumamalgam entsteht eine *zweibasische Säure*, $C_{18}H_{16}O_4$, der wahrscheinlich die Formel II. zuzuschreiben ist. Die S. bildet weisse Krystalle, die bei langsamer Erhitzung unter Zers. bei 195—198° schm.; ll. in Aceton und Essigäther, wl. in k. W., unl. in CCl_4 und Bzl. Die ammoniakal. Leg. giebt weisse, krystallinische Ndd. mit Legg. von Barium-, Calcium- und Merkurisalzen; das Silbersalz, $C_{18}H_{16}O_4Ag_2$, ist ein weisser Nd. Durch Erhitzen der S. mit Essigsäureanhydrid auf 170° wurde die S. $C_{18}H_{16}O_4$ in ihr *Anhydrid*, $C_{18}H_{14}O_8$, verwandelt; weisse, krystallinische M., F. 145—150°. Aus der Leg. des Anhydrids in Alkalien wird durch SS. die S. $C_{18}H_{16}O_4$ ausgeschieden.



Die S. ist der β -Truxillsäure isomer und sehr ähnlich, aber nicht mit ihr identisch. Durch Reduktion des Anhydrids, $C_{18}H_{10}O_8$, in essigsaurer Leg. mit Zinkstaub entsteht das *Lakton*, $C_{18}H_{12}O_8$, ein neutraler Körper, F. 135—137°. Durch Oxydation des Anhydrids, $C_{18}H_{10}O_8$, mit Kaliumpermanganat in alkal. Leg. wurde eine Säure, $C_{18}H_{10}O_8$, dargestellt. Weisse Krystalle, die bei 280° noch nicht vollständig geschm. sind, l. in Essigester und Ä., langsam l. in h. W., fast unl. in Bzl., Eg., Aceton, Chlf. und CCl_4 ; das Silbersalz, $C_{18}H_{10}O_8Ag_2$, ist ein weisser Nd., das Bariumsalz, $C_{18}H_{10}O_8Ba_2 \cdot 8H_2O$, ist ein weisser, krystallinischer Nd., das Calciumsalz ist in W. l., das Bleisalz ist unl. Der *Methylester*, $C_{18}H_{16}(COO \cdot CH_3)_2$, bildet grosse, durchsichtige Rhomboeder, F. 130—133°, l. in h. A., Methylalkohol, Chlf. und CCl_4 , unl. in der Kälte. Der *Benzylester*, $C_{18}H_{16}(COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, bildet weisse Krystalle, F. 114 bis 118°. Die Zus. dieses Esters beweist, daß die S. die Formel $C_{18}H_{16}(COOH)_2$ besitzt. Das *Anhydrid*, $C_{18}H_{14}[(CO)_2O]_2$, der S. $C_{18}H_{16}(COOH)_2$ ist ein hellgelber, krystalli-

nischer Körper. Durch Erhitzung des Bariumsalzes der S. mit Ätzbaryt entsteht ein Kohlenwasserstoff, $C_{11}H_{10}$, F. 71° , der mit Diphenyl identisch ist.

Bei der Oxydation des Anhydrids, $C_{10}H_{10}(CO)_2O$, mit Permanganat entsteht immer noch eine zweite, vierbasische Säure der Formel $C_{11}H_8(COOH)_4$, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Ihr Silbersalz hat die Formel $C_{11}H_8 \cdot (COOAg)_4$. Der Methylester, $C_{11}H_8(COOCH_3)_4$, konnte weder zur Krystallisation gebracht, noch ohne Zers. destilliert werden. Bei der Erhitzung mit Ätzbaryt entstand Diphenyl.

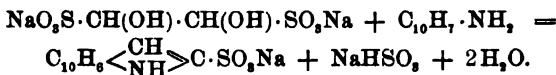
Das Bariumsalz der S. $C_{18}H_{14}O_4$ gab bei der Dest. mit Ätzbaryt einen KW-stoff, $C_{11}H_{11}$, Kp.₁₈ 194° , Kp.₆₀ $336-337^{\circ}$, der mit α -Phenylnaphtalin identisch ist; bei dessen Oxydation mit Chromtrioxyd in Eg. entstand Benzoylbenzoesäurehydrat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH \cdot H_2O$, F. 94° .

Da das Anhydrid, $C_{18}H_{14}O_4$, resp. die S. $C_{18}H_{14}O_4$ das α -Phenylnaphtalin giebt, muß es die oben angegebene Formel I. besitzen. Es liegt also hier die Synthese eines Naphtalinderivates aus Phenylpropions. vor. Die Vf. erörtern die Analogie dieser Synthese zur B. der Isotropas. aus Atropas. Die vierbasische, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstandene S. ist wahrscheinlich eine 1-Phenyl-2,3,5,6-benzolotetracarbonsäure der Formel III. (Amer. Chem. J. 20. 89—120. Februar. Tufts College.)

BODLÄNDER.

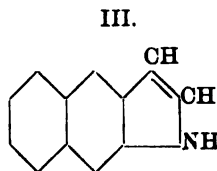
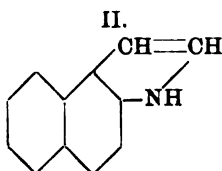
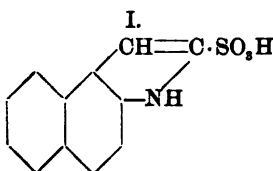
R. Walther, Zur Kenntnis ungesättigter Kohlenwasserstoffe. (Vorläufige Mitteilung.) Es wurde beobachtet, daß die Kondensation von Aldehyden mit Cyanverbb. bestimmter Struktur auch ohne Zusatz von Natriumäthylat durch bloßes Erhitzen vor sich geht. Bei Verss. mit Benzylcyanid und Benzaldehyd fand jedoch nicht nur Wasseraustritt, sondern auch Verseifung der Cyangruppe und Abspaltung von CO_2 statt. Es gelang Vf., dementsprechend durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Phenylacessigs. unter Druck am besten bei 250° Stilben zu bekommen, das sich beim Erkalten des Rohrinhaltes teilweise in großen, durchsichtigen Krystallblättern abscheidet. Weitere Verss. wurden bisher mit Salicylaldehyd, Cuminaldehyd und Formaldehyd angestellt, und wird diese Synthese und ihre Anwendbarkeit durch WETZLICH näher geprüft. (J. pr. Chem. [2] 57. 111—12. 7/2. [Jan.] Organ.-chem. Lab. Dresden.) ROTH.

O. Hinsberg und A. Simcoff, Synthese von Naphtindolderivaten. Wie HINSBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 110; C. 88. 328) gezeigt hat, erhält man beim Kochen von primären oder sekundären aromatischen Aminen mit Glyoxalnatriumdisulfit in wss., bez. verd. alkoh. Lsg. entweder Derivate des Glykokolls oder aber Indolsulfoss. neben gewissen Mengen der ersteren Verbb.; so reagiert z. B. β -Naphtylamin vorwiegend nach folgender Gleichung:

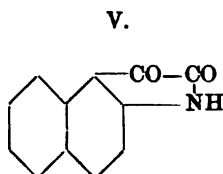
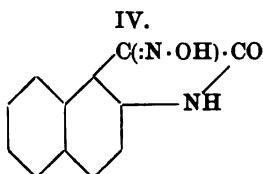


Nebenprod. der Rk. ist das β -Naphtylamid des β -Naphtylglykokolls, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, Kryställchen aus Eg. vom F. 173° , die anscheinend mit dem β -Naphtyl-acetnaphtalid von COSINER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 60) identisch sind.

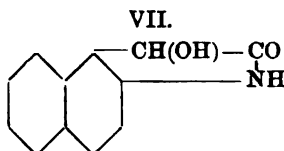
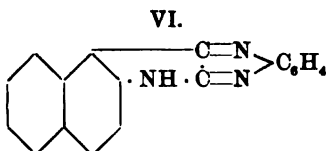
— Die im Folgenden beschriebenen Verbb. sind wahrscheinlich 1,2-Derivate des



Naphtaline, da das Ausgangsmaterial, die β -Naphtindolsulfos., bei relativ niedriger Temperatur (80—90°) aus dem β -Naphtylamin entsteht, wobei gewöhnlich Substitution in Stellung 1 erfolgt. Das β -Naphtindol von SCHLIEPER (LIEBIG's Ann. 236. 177), das von der Verb. II. verschieden ist, besitzt demnach wahrscheinlich die Formel III. — Die bereits früher beschriebene β -Naphtindolsulfosäure (I.) wird am besten in der Art in β -Naphtindol (II.) übergeführt, dass man ihr K-Salz, mit der doppelten Menge Zn-Staub gemengt, der trockenen Dest. unterwirft. Die Verb. II. bildet große Krystalle vom F. 39—40°, die sich an der Luft leicht grau färben; ll. in A., Ä., CHCl_3 ; zl. in Lg.; wl. in W.; die mit der alkoh. Lsg. des Indols erhaltene



Fichtenspahnrk. war intensiv blau-violett; das Pikrat stellte braunrote Krystalle dar. — *Isonitrosonaphtoxindol* (IV.) wird bequemer, als früher dargestellt durch Zufügen von 10 ccm 10%ig. NaNO_2 -Lsg. zu der mit 10 ccm Eg. versetzten, 70° w. Lsg. von 1 g naphtindolsulfons. K in 100 ccm W. Ziemlich große Nadeln aus Essigs.; F. (unscharf) 230°. — Zur Darst. von β -Naphtisatin (V.) erhält man 2 $\frac{1}{2}$ —3 Stunden die Mischung von 1 g der Verb. IV. mit 20—30 ccm Schwefels. vom Kp. 130° im Sd. Rote Nadeln aus A.; F. 252°. — Das durch Erhitzen mit der molekularen Menge o-Phe-



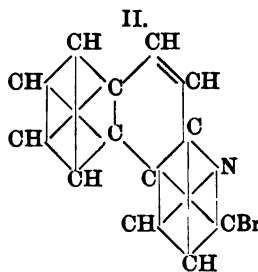
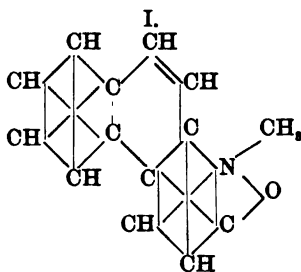
nylendiamin auf 250° gewonnene *Naphtindophenazin* (VI.) krystallisierte aus viel Eg. in hellgelben Nadelchen, die oberhalb 300° schm. und mit konz. Schwefels. eine intensiv violette Färbung gaben. — β -*Naphtodioxindol* (VII.) bildet sich beim Zufügen von Zn-Staub zur Lsg. von β -Naphtisatin in h. Eg., bis zur Entfärbung. Farblose oder schwach bräunliche Kryställchen aus SO_2 -haltigem A.; F. 216°; l. in h. A., Eg.; swl. in W., CHCl_3 ; oxydiert sich leicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 250—54. 28.2 [Herbst 1896.] Univ.-Lab. Genf.)

STELZNER.

A. Étard und G. Meker, *Über ein krystallisiertes Hydrodicamphen*. 100 Tle. Pinenchlorhydrat werden zum Schm. erhitzt und mit 15 Tln. Na unter beständigem Rühren versetzt. Eine Überhitzung der Schmelze muss vermieden werden. Nach Vollendung der Einw. des Na werden die entstandenen KW-stoffe in Bzl. gel. und die Bzl.-Lsg. fraktioniert. Zwischen 150 und 160° gehen ca. 45 Tle. über, zwischen 320 und 330° ca. 30 Tle. Durch Behandeln der niedrig sd. Fraktion nach Zusatz von etwas Bzl. mit rauchender H_2SO_4 werden Nebenprodd. zerstört und das kryst. *Hydrocamphen* in prächtigen Krystallen (Ausbeute 15—20%) erhalten. — Die Fraktion 320—330° giebt nach mehrfachem Fraktionieren eine farblose, nicht fluoreszierende Fl., Kp. 337°, D_{15}^{20} 0.963, $[\alpha]_D^{20} = 24^\circ 3'$. Aus der Fl. werden beim Abkühlen Krystalle des festen kryst. *Hydrodicamphens*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, kubische Krystalle, F. 75°, Kp. 326—327°, D_{15}^{20} 1.001, $[\alpha]_D^{20} = +15^\circ 27'$ bis $15^\circ 56'$, gewonnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 526—29. [14/2.*].)

HESSE.

Ad. Claus u. H. Bessler, *Zur Kenntnis des β -Naphtochinolins* (vgl. Bessler, *Inauguraldissertation Freiburg 1897*). Die Darst. des β -Naphtochinolins gelingt in guter Ausbeute nach der SKRAUP'schen Vorschrift bei einer Temperatur von 135 bis 145° unter Anwendung von genügend konz. Glycerin. Zur schließlichen Reinigung empfiehlt sich am besten h. PAe., aus dem das β -Naphtochinolin in fast farblosen, glänzenden Blättchen, F. 94°, Kp. 340°, auskrystallisiert. β -Naphtochinolinjodmethylat, $C_{18}H_9N < \underset{J}{CH_3} + 2H_2O$, schon von SKRAUP u. COBENZL dargestellt, entsteht auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man beide Komponenten etwa 24 Stunden im verschlossenen Gefäße aufeinander einwirken läßt. Glänzende Nadeln, F. 186°, swl. in k. W. — β -Naphtochinolinchlormethylat, $C_{18}H_9N < \underset{Cl}{CH_3} + 2H_2O$, sowohl aus dem Jodmethylat durch Chlorsilber, als auch durch Neutralisation der aus den weiter unten beschriebenen Methylenen mittels Alkalien oder feuchtem Silberoxyd erhaltenen Ammoniumbasen mit Salzsäure. Aus W. farblose Krystalle, die in ihrem Krystallwasser bei 138–140°, getrocknet dagegen erst bei 236° schm. Dichromatmethylat, $(C_{18}H_9N < \underset{CH_3}{CH_2})_2Cr_2O_7 + 2H_2O$. Aus der wss. Lsg. des Chlormethylats durch Kaliumdichromat. Gelbe Nadelchen, F. 232° unter Zersetzung. Sulfatmethylat, $(C_{18}H_9N < \underset{CH_3}{CH_2})_2SO_4 + xH_2O$. Durch Zerreiben des Jodmethylats mit der äquivalenten Menge Silbersulfat bei Ggw. von etwas w. W. oder A. Klebrige, gelbliche M., ll. in W. und A. β -Naphtochinolinbromäthylat, $C_{18}H_9N < \underset{Br}{C_2H_5} + xH_2O$. Beim Erhitzen der Komponenten (3–4 Stunden) auf etwa 95°. Aus absolutem A. schöne, massige Krystalle von gelber Farbe, die jedoch an der Luft unter Abgabe ihres Krystallalkohols zerfallen; beständiger sind die aus absolutem Methyl- u. vor allem



aus Amylalkohol gewonnenen Krystalle, farblose Nadelchen, F. 238°. β -Naphtochinolinjodäthylat entsteht bei mittlerer Temperatur durch Vereinigung der beiden Komponenten, gelbe Nadelchen, F. 206° unter Zers. β -Naphtochinolindichromatäthylat, $(C_{18}H_9N < \underset{CH_3}{C_2H_5})_2Cr_2O_7 + H_2O$. Aus der wss. Lsg. des Bromäthylats durch Kaliumdichromatlg. Gelbe Nadelchen, F. 212° unter Zers. β -Naphtochinolinchlorbenzylat, $C_{18}H_9N < \underset{Cl}{C_7H_7} + 2H_2O$. Beim 12–14stündigen Erhitzen der Komponenten auf 100°. Aus W. derbe, glasglänzende Prismen und Säulen von bernsteinartiger Färbung, die entwässert bei 196° schm. β -Naphtochinolindichromatbenzylat, $(C_{18}H_9N < \underset{CH_2}{C_7H_7})_2Cr_2O_7 + 2H_2O$. Gelber, pulveriger Nd., F. 200° unter Zers. — 1. Einw. von Alkalien in wss. Lsg. Dieselbe verläuft bei den oben beschriebenen Alkylaten genau ebenso, wie bei den Alkylaten des Chinolins, unter B. von quaternären *Alkyldidenchinoliniumbasen*, eine derartiger Basen rein zu isolieren, gelang

bisher nicht, doch werden die Verss. wiederholt werden. *Oxydation* dieser Basen führt zu den entsprechenden Alkylchinolonen und kann dieselbe statt mit Ferridcyankalium oft auch mittels Quecksilberoxyd ausgeführt werden. *Methyl-β-naphtochinolin*, I. Aus A. oder Eg. kleine, glänzende, grünlichgelbe Kryställchen, F. 183° unter Zers. — 2. Zers. der Halogenalkylate durch feuchtes Silberoxyd und der Sulfat-, resp. Dichromataalkylate durch Barythydrat. Dabei zeigen die Alkylatderivate aus β-Naphtochinolin einen Unterschied gegenüber den entsprechenden Derivaten des Chinolins. Die z. B. aus dem Chinolinjodmethylat durch Silberoxyd erhaltene wss. alkal. Lsg. giebt beim Schütteln mit Äther sofort die ätherlösliche Methylenchinoliumbase ab, während bei den Ammoniumhydroxydbasen aus dem β-Naphtochinolin sich erst auf Zusatz von einigen Tropfen Alkali die ätherlösliche Alkylidenbase bildet. Eine dieser Ammoniumhydroxydbasen in fester Form und rein zu isolieren gelang bisher nicht.

β-Brom-β-naphtochinolin, II. Das β-Naphtochinolin lässt sich, analog dem Chinolin, nur höchst schwierig bromieren, nach der CLAUS-COLLISCHONN'schen Methode erhielten Vff. das β-Brom-2-naphtochinolin, schöne, seidenglänzenden Nadeln, F. 117 bis 118°, zl. in A., Ä., Chlf., Eg., unl. in W. Der Stellungsnachweis wurde durch die Oxydation dieses Körpers zur β-Brompyridindicarbons. (F. 164°) und zur β-Bromnikotins. (F. 186°) erbracht, da eben diese SS. auch bei der Oxydation des β-Bromchinolins entstehen. — *β-Brom-2-naphtochinolinjodmethylat*, $\text{Br}\beta\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} < \text{CH}_2$ + $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Durch Vereinigung der beiden Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur. Gelbe Nadelchen, F. 225°. Dieses Jodmethylat verhält sich gegen Alkalien, resp. Silberoxyd genau, wie die Alkylate des unbromierten Naphtochinolins. *β-Brom-2-naphtochinolinchloromethylat*, $\text{Br}\beta\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} < \text{CH}_2$ + $x\text{H}_2\text{O}$, krystallinische M., F., 237°. *Nitro-β-naphtochinolin*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$. Aus A. glänzende gelbe Nadeln, F. 165°. Oxydation mit Chroms. führt zur Pyridindicarbons., resp. Nikotins., die NO_2 -Gruppe ist also in den Naphtalinkern eingetreten, doch sind die Unterss. über den Ort ihres Eintrittes noch nicht beendet. *Nitro-β-naphtochinolinjodmethylat*, $\text{NO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} < \text{CH}_2$ + $2\text{H}_2\text{O}$. Die Nitrogruppe schwächt die Additionsfähigkeit des Naphtochinolins, erst mehrstündiges Erwärmen auf 100° bewirkt die Vereinigung der beiden Komponenten. Gelbe, glänzende Nadeln, F. 210° unter Zers. *Nitro-β-naphtochinolinchloromethylat*, $\text{NO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} < \text{CH}_2$, durchsichtige Prismen, F. 218°. *Amido-β-naphtochinolin*, $\text{NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$. Durch Reduktion der Nitroverb. mittels Zinnchlorür und konz. HCl. Gelbe Krystalle, F. 158°, glatt diazotierbar, beim Umkochen des Diazosulfats in verd. H_2SO_4 entsteht leicht die entsprechende *Oxyverbindung*, F. 208 bis 211°. *Amido-β-naphtochinolinjodmethylat*, $\text{NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} < \text{CH}_2$ + $2\text{H}_2\text{O}$. Granatrote, glänzende Prismen, F. 237°. *Amido-β-naphtochinolinchloromethylat*, $\text{NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} < \text{CH}_2$ + $2\text{H}_2\text{O}$. Rote Krystalle, F. 256°. Die Alkylate des nitrierten wie amidierten Naphtochinolins entsprechen ganz und gar in ihrem Verhalten gegen Alkalien, resp. Silberoxyd den Alkylaten des β-Naphtochinolins selbst. (J. pr. Ch. [2] 57. 49—67. 7/2. [Januar] Lab. d. Univ. Freiburg.)

ROTH.

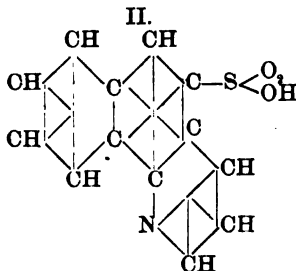
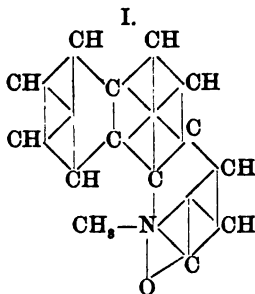
Ad. Claus und P. Imhoff, Zur Kenntnis des α- oder 1-Naphtochinolins. (Vgl. P. Imhoff, *Inauguraldissertation. Freiburg 1897.*) Die Darst. des α-Naphtochinolins ist weit schwieriger, als die der β-Verbindung, Vff. geben einige Modifikationen der SKRAUP'schen Methode an, welche die Ausbeute etwas verbessern, so vor allem Anwendung von Arsens. als Oxydationsmittel. *α-Naphtochinolin*, F. 51°, Kp. 333°

(nach SKRAUP 251°, wohl Druckfehler statt 351°), unl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln. *Salze*: Salzsaures Salz, $C_{13}H_9NHCl$, F. 213°. Disulfat, $C_{13}H_9N_2H_2SO_4$, derbe Säulen, F. 213°. Nitrat, $C_{13}H_9NHNO_3$, prachtvoll glänzende Nadeln, im Krystallw. bei 88° schm., entwässert F. 135–137°. Bichromat, gelbe Krystalle, bei 130° sich zers., ohne zu schm. Platindoppelsalz, F. 224° unter Zers. — α -Naphtochinolinjodmethylat, $C_{13}H_9N < \underset{J}{CH_3}$, beim Erhitzen der Komponenten auf ca. 115°.

Goldgelbe Nadeln, F. 179°. α -Naphtochinolinchlormethylat, $C_{13}H_9N < \underset{Cl}{CH_3} + x H_2O$ (?).

Farbl. Kryställchen, F. 133°. α -Naphtochinolinbichromatmethylat, $(C_{13}H_9N < \underset{CH_3}{CH_3})_2Cr_2O_7$, rote Nadeln, welche sich bei 190° zersetzen. α -Naphtochinolinsulfatmethylat, $(C_{13}H_9N < \underset{CH_3}{CH_3})_2SO_4 + x H_2O$ (?), kleine, weisse Nadelchen, F. 162°. Gegen wss.

Alkalien verhalten sich die Alkylate des α -Naphtochinolins genau wie die der β -Verb., bei Behandlung mit Silberoxyd treten jedoch ganz im Gegensatz zum β -Naphtochinolin immer die in Ä. l. Produkte auf, wahrscheinlich infolge höchst komplizierter Nebenrkk.; die Unterss. darüber sollen von neuem mit mehr Material aufgenommen werden. Durch Oxydation des Jodmethylats mit Ferricyankalium, sowie mit Quecksilberoxyd entsteht das *Methyl- α -chinolon* (I.) des 1-Naphtochinolins. Aus A. glänzende Nadeln mit eigentümlicher grüner Färbung, ll. in Ä., Chlf., F. 174

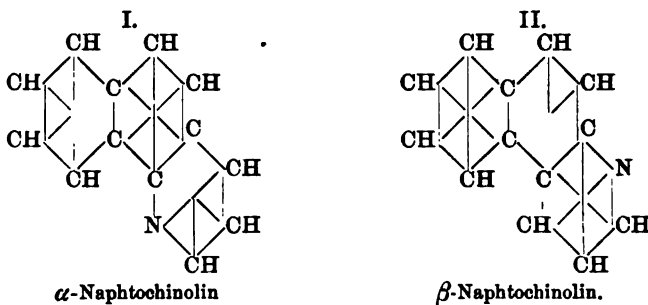


bis 175°. Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$, sehr unbeständig, unter Zers. bei 265° geschmolzen. — 1-Naphtochinolin-3-sulfonsäure (II.). Weißer, krystallinischer Nd., in W. unl., F. über 300°. *Salze*: Kaliumsalz, Natriumsalz, Bariumsalz, welche die Verschiedenheit dieser S. von der kürzlich dargestellten 1-Naphtochinolin-4-sulfonsäure (FLEBBE) beweisen, sowie das Silbersalz $C_{13}H_9NSO_3Ag$, kleine, farbl. Nadeln. 1-Naphtochinolin-3-sulfonsäuremethylester, $C_{13}H_9NSO_3CH_3$, kleine Nadeln, F. 127°. 1-Naphtochinolin-3-sulfonchlorid, $C_{13}H_9NSO_3Cl$. Durch Erhitzen des Natriumsalzes der S. mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 130–140°, gelbe M., F. 116°, beim Kochen mit W. sich zersetzend. 1-Naphtochinolin-3-sulfonamid, $C_{13}H_9NSO_3NH_2$, kleine, farblose Krystalle, F. 225°. 3-Oxy-1-naphtochinolin, $H^2OC_{13}H_9N$. Durch Verschmelzen der Sulfonsäure mit Alkali. Aus A. glänzende Nadeln, ohne scharfen F., gegen 270° unter Zers. schm. Salzsaures Salz, $H^2OC_{13}H_9N < \underset{Cl}{H}$. Orangegelbe, glänzende Nadelchen.

Nitrierung des 1-Naphtochinolins. Bei den bisherigen Nitrierungsverss., die noch fortgesetzt werden sollen, erhielten Vff. zwei isomere Mononitroprodukte, von denen das schwerer l. in farblosen Nadeln auskrystallisiert, F. 151°, ll. in Ä., Bzl. und Eg., unl. in W.; sein salpetersaures Salz, farblose, glänzende, beständige Nadeln, F. 178°. Aus den Mutterlaugen krystallisiert noch das leichter l. Isomere,

gelb gefärbte Nadeln, F. 138°, sein salpetersaures Salz, F. 173°, ähnelt sehr dem salpetersauren Salze des höher schm. Prod. Wahrscheinlich sind die beiden Nitrierungsprodd. als 3-Nitro-, resp. 4-Nitroderivate des α -Naphtochinolins anzusprechen. (J. pr. Chem. [2] 57. 68—84. 7/2. [Jan.] Lab. Univ. Freiburg.) ROTH.

Ad. Claus, *Über die Strukturbeziehungen der beiden Naphtochinoline*. Vf. folgt aus der für die beiden Amidonaphtaline angenommenen Isomerie auch für die zwei Naphtochinoline eine verschiedene Verteilung der zentralen Bindungen, wie es Formel I. und II. zum Ausdruck bringen:



Danach mußten schwer wiegende Verschiedenheiten im Verhalten der beiden Naphtochinoline auftreten, die dementsprechend auch eingehender untersucht wurden, zumal sie auch für die Benzolformel wertvolles experimentelles Material zu liefern versprochen. Vf. weist jedoch darauf hin, daß, falls die beiden Naphtochinoline keine wesentlichen Unterschiede zeigten, auch bei Zugrundelegung der zentralen Benzolformel ihre Verschiedenheit sich in der „1“--, resp. „2“-Ständigkeit des Stickstoffs äußern könne. Dann würde man annehmen müssen, daß zwei Ringe mit partieller Zentralbindung an demselben Benzolring mit voller Zentralbindung (I.) nicht bestehen bleiben, sondern sich derart umlagern, daß zwei Benzolringe mit voller Zentralbindung (II.) entstehen, d. h. für die beiden Naphtochinoline würden sich die gleichen inneren Bindungsbeziehungen ergeben. Vf. glaubt, nach seinen bisherigen Erfahrungen eine Verschiedenheit in den inneren Bindungsverhältnissen der Naphtochinoline annehmen zu müssen. Dafür spricht, daß α -Naphtochinolin bei der Oxydation mit Chroms. quantitativ das 3,4-Chinon liefert, während β -Naphtochinolin unter denselben Bedingungen in ganz anderer Weise angegriffen wird. Bei gleichen Bindungsbeziehungen läßt sich diese Verschiedenheit nur sehr gezwungen erklären. Bei Annahme der Formeln I. u. II. müssen sich vor allem die Alkylate der Naphtochinoline von einander unterscheiden, indem danach in der α -Verb. der N-haltige Ring nur eine viervalenzige partielle Zentralbindung, ähnlich dem Chinolin, in der β -Verb. dagegen die volle sechavalenzige Zentralbindung, vergleichbar dem Isochinolin, enthält. Und wirklich zeigten die Methyllate des α - u. des β -Naphtochinolins (vgl. die beiden vorstehenden Ref.) bei der Rk. mit Silberoxyd in ihrem Verhalten den gleichen Unterschied, wie es bei den Chinolin- u. Isochinolinalkylaten festgestellt ist. — Die Unters. sollen in erweitertem Mafsstabe fortgesetzt und auf verschiedene Derivate der Naphtochinoline ausgedehnt werden. (J. pr. Chem. [2] 57. 85—94. 7/2. [Januar.] Freiburg.) ROTH.

O. Hesse. *Über Hydrocinchonin*. Das Hydrocinchonin erhielten zuerst CAVENTOU und WILLM (LIEBIG'S ANN., Suppl.-Bd. 7. 247) durch Oxydation des käuflichen Cinchoninsulfats mittels KMnO_4 , und erwies sich hierbei ihre Annahme, daß diese Base im Cinchonin schon enthalten sei, nach den Unters. von FORST und BÖHRINGER

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 1266), Vf. (LIEBIG's Ann. 260. 220; C. 90. II. 1010) und PUM (Monatshefte f. Chemie 16. 68; C. 95. I. 847) als richtig. Zur Darst. des *Hydrocinchonins*, $C_{19}H_{24}N_2O$ (F. 268—269°; nach CAVENTOU u. WILLM, ebenso nach KÖNIGS u. HÖRLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2290; C. 94. II. 760, F. 268°; nach SKRAUP, F. 277,3°; rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +204,5^\circ$ in absol. A. bei $p = 0,6$, $t = 15^\circ$ u. 220 mm Flüssigkeitsschicht; bedeutend schwerer l. in Chlf.-A. als das Cinchonin), dient am besten die Rinde von *Remijia Purdieana*, in welcher die Hydrobase das Cinchonin in relativ großer Menge begleitet. Das hieraus gewonnene Cinchonin-Hydrocinchoninmischung wird in einem kleinen Überschuß von verd. Salzs. (Überschuß nur etwa $\frac{1}{4}$ Mol. HCl) gelöst u. dazu $PtCl_4$ gebracht, worauf ein reichlicher flockiger, gelber Nd. entsteht, der sich nach kurzer Zeit teils in körnige Krystalle des Cinchoninplatinosalzes, teils in Flocken des Hydrocinchoninsalzes verwandelt, worauf letzteres von der ersteren Verb. leicht durch Schlämmen getrennt werden kann. Das Alkaloid wird aus dem Salz durch Ammoniak abgeschieden und aus h. A. umkrystallisiert.

Derivate des *Hydrocinchonins*: 1. Neutrales Platinsalz, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot PtCl_6H_2$ (zunächst gelber, flockiger Nd., dann orangefarbene, konzentrisch gruppierte Nadeln; wl. in W.), B. aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats mittels Natriumplatinchlorid. — 2. Saures Platinsalz, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot PtCl_6H_2 + 2H_2O$ (gelber, flockiger Nd., auch beim längeren Verweilen in der Mutterlauge nicht verändert), B. durch Vermischen der schwach angesäuerten, wss. Lsg. des Chlorhydrats mit $PtCl_4$ -Lsg. in der Kälte. Bei stärker angesäuerter Lsg. (2 HCl auf 1 $C_{19}H_{24}N_2O$) resultiert mittels Platinchlorwasserstoffs. zunächst ebenfalls der gelbe, flockige Nd., welcher sich aber bald in das saure Platinsalz, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot PtCl_6H_2 + 4H_2O$ (orangefarbene Blätter, resp. derbe, lange Prismen), umwandelt. — 3. Neutrales Hydrocinchoninsulfat (ziemlich gut l. in k. W.; scheidet beim Erhitzen der wss. Lsg. über 60°, analog dem entsprechenden Cinchoninsalz, etwas Hydrocinchonin ab; rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +164,4^\circ$ in absol. A. für $p = 2,5$) mit verschiedenem Krystallwassergehalt: α . $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 12H_2O$ (lange, glasglänzende Nadeln, leicht verwitternd), B. u. a. durch Lösen des Sulfats in ca. 30 Tln. h. W. — β . $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 9H_2O$ (Prismen, zuweilen Blätter, lagern sich in große, anscheinend tetragonale Doppelpyramiden um); B. durch Lösen des Salzes mit 12 H₂O in 20 Tln. h. W. — γ . $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 6H_2O$ (zarte, weiße Nadeln, bisweilen derbe Formen); B. durch Lösen der unter α , β u. δ verzeichneten Salze in 12 Tln. h. W. — δ . $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ (Blätter, resp. Formen des neutralen Cinchoninsulfats); B. durch Lösen der Salze α , β , γ in starkem A. oder durch Verwittern derselben bei mäßiger Temperatur, ferner bei Abscheidung aus stark konz., h. Lsg. — Die unter β erwähnte Verb. geht schließlich bei gewöhnlicher Temperatur in ein Salz mit 8 Mol. Krystallwasser über. — 4. *Acetylhydrocinchonin*, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5O$ (amorphe, firnisartige, schwach bräunliche M.; sl. in A., Ä., Chlf.; kl. in W. und Alkalien und von diesen in Hydrocinchonin u. Essigs. gespalten; ll. in verd. SS. u. hieraus durch Ammoniak amorph und harzig niedergeschlagen; alkoh. Lsg. stark alkal.; neutralisiert Salzs. und Schwefels. vollständig; rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +105,7^\circ$ in absol. A. bei $p = 3$ und $t = 15^\circ$), B. mittels überschüss. Essigsäureanhydrid bei 85° (mehrere Stunden); giebt ein in zarten, farblosen Nadeln krystallisierendes, in W. sl. Chlorhydrat, aus welchem, schwach mit HCl angesäuert und mäßig erwärmt, mit Platinchlorid ein gelber, flockiger Nd., $C_{19}H_{22}(C_2H_5O)N_2O \cdot PtCl_6H_2 + H_2O$ (kleine Krystalle), entsteht, der beim Erwärmen mit verd. Salzs. sich in das Salz $C_{19}H_{22}(C_2H_5O)N_2O \cdot PtCl_6H_2 + 2H_2O$ (kleine, orangefarbene Nadeln; wl. in k. W.) verwandelt. — 5. *Hydrocinchoninsulfonsäure*, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot SO_3H + H_2O$ (F. der entwässerten S. 224° unter Zers. statt nach SKRAUP, F. 245—246° unter Zers., Monatshefte f. Chemie 18. 414; C. 97. II. 767; farblose Nadeln aus W., resp. 50%ig. A.; ll. in sd. W.; l. bei 15° in

714 Tln. W.; all. in verd. A.; etwas weniger l. in starkem A.; unl. in Chlf., Ä.; ll. in SS.), B. in guter Ausbeute (erhalten 100 Tle., berechnet 112,7 Tle.) durch Lösen von entwässertem Hydrocinchoninsulfat (8 g) in konz. Schwefelsäure (40 g; D. 1,84), längeres Stehenlassen der Lsg. (48 Stdn.), Eintragen in gekühltes W. (250 ccm) und Abscheidung mittels Ammoniak unter Eiskühlung (Lackmuspapier noch schwach rot gefärbt) (s. a. SKRAUP); giebt mit schwach erwärmter verd. Salzs. das Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}N_2O \cdot SO_3H \cdot HCl + 5H_2O$ (farblose, glänzende Nadeln; all. in W.), mit mäßig warmer, verd. Schwefels. das Sulfat, $(C_{10}H_{19}N_2O \cdot SO_3H)_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$ (weiße, glänzende Nadeln; ll. in W.; $[\alpha]_D = +142,0^\circ$ in wss. Lsg. bei $t = 15^\circ$ u. $p = 3$, resp. $[\alpha]_D = +166^\circ$ auf die krystallwasserfreie Verb. bezogen). Durch Aufnahme von SO_3H für H verliert daher das Hydrocinchonin die Hälfte seiner Acidität, und erscheint die neue Verb. nun einsäurig. Es gleicht darin vollkommen dem Chinin, Cinchonidin, Hydrochinin, Hydrocinchonidin u. Hydroconchinin. Die Hydrocinchoninsulfons. unterscheidet sich von jenen der letzteren drei Hydrobasen durch ihre geringere Beständigkeit, indem sie leicht in ihre Komponenten zerfällt; so wird z. B. dieselbe beim Erwärmen mit Ammoniak zum Teil verseift. Im Gegensatz zu letzteren vier Hydrobasen lagern sich Chinin u. Cinchonidin in konz. Schwefels. zum großen Teil um, so daß es fraglich ist, ob der Rest eine solche Sulfons. liefert, welche mit der vom Vf. (LIEBIG's Ann. 267. 144. 145; C. 92. I. 209. 210) beschriebenen Chininsulfons., resp. Cinchonidinsulfons. identisch ist.

Die Differenz in dem Verhalten der SKRAUP'schen Hydrocinchoninsulfons. und jener des Vf's glaubt Vf. darin begründet, daß SKRAUP eine hydrocinchoninhaltige Sulfons. verwendete. (LIEBIG's Ann. 300. 42—59. 25/1. [5/11. 1897.]) WACHTER.

A. van Son, Über einige Abkömmlinge des Tropins. *Tropinbetain*, $C_8H_{15}ON < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ OH \end{smallmatrix} \cdot COOH$, wird als Chlorid (farbloser Sirup) durch dreistündiges Erhitzen von Tropin mit der doppelten Menge Monochloressigs. auf 130° erhalten. — Goldsalz, $C_{10}H_{18}O_8NCl \cdot AuCl_3 + H_2O$, F. 223—224°. Platinsalz, $(C_{10}H_{18}O_8NCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, F. 227°. — *Tropincholin*, $C_8H_{15}ON < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ OH \end{smallmatrix} \cdot CH_2OH$, entsteht als sirupartiges Chlorid durch Erhitzen von Tropin mit Äthylenchlorhydrin auf 100° (3 Stdn., Rohr). Goldsalz, $C_{10}H_{20}O_8NCl \cdot AuCl_3$, F. 216°. Platinsalz, $(C_{10}H_{20}O_8NCl)_2PtCl_4$, F. 216—217° (Zers.). — *Tropinäthylenbromid*, $C_8H_{15}ON < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ Br \end{smallmatrix} \cdot CH_2Br$, entsteht bei sechstündigem Erhitzen von Tropin mit Äthylenbromid auf dem Wasserbade (Rohr) und Umkrystallisieren der erhaltenen gelben M. aus absolutem A. Weiße Tafeln, F. 205—206°, ll. in W. und verd. A. Tauscht das am N sitzende Br mit $AgNO_3$ in der Kälte gegen $-NO_2$ um. Dasselbe Bromatom wird durch Digestion mit $AgCl$ gegen Cl umgetauscht u. giebt ein *Tropinäthylenchlorbromid*, $C_{10}H_{19}ON \cdot ClBr$, dessen Goldsalz bei 206—207° und dessen Platinsalz bei 215° (Zers.) schm. Tropinäthylenbromid geht erst nach sehr langem Erhitzen (3 Wochen) auf dem Dampfbade unter Eliminierung beider Br in Tropincholinnitrat über. — *Tropinneurin*, $C_8H_{15}ON < \begin{smallmatrix} CH \\ OH \end{smallmatrix} \cdot CH_2$, bildet sich bei gelindem Erwärmen (1 Stde.) einer wss. Tropinäthylenbromidlsg. mit überschüssigem, frisch gefälltem Ag_2O . Die erhaltene alkal. Fl. giebt ein Goldsalz, $C_{10}H_{18}ON \cdot Cl \cdot AuCl_3$, F. 223°, ein Platinsalz, $(C_{10}H_{18}ONCl)_2PtCl_4$, F. 214°. — *Tropinneurinbromid*, $C_{10}H_{18}ONBr$, durch Neutralisieren von Tropinneurin mit HBr erhalten. bildet farblose, in W. all. Nadeln (aus A. und Ä.). Dieses Bromid nimmt in alkoh. Lsg. 2 Br unter B. eines Tribromids, $C_8H_{15}ON < \begin{smallmatrix} CHBr \\ Br \end{smallmatrix} \cdot CH_2Br$, auf, farbl. Nadeln: Goldsalz, F. 214—215°. (Arch. der Pharm. 235. 685—93. 31/1. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.)

V. SODEN.

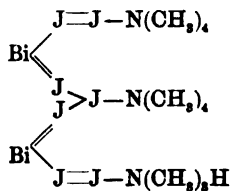
A. Heffter, *Über Pellote. Beiträge zur chemischen und pharmakologischen Kenntnis der Cacteen. Zweits Mitteilung* (vgl. Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **34**. 65; C. **94**. II. 565; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2975; C. **94**. II. 1042; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 216; C. **96**. I. 653). Zu dem früher Mitgeteilten ist nachzutragen: Die Formel des *Pellotins* ist nicht $C_{11}H_{11}NO_3$, sondern $C_{11}H_{10}NO_3$, wie die Analysen des Chlorhydrates ergeben haben. Ausser diesem Salze ist das *Pellotinjodhydrat*, $C_{11}H_{10}NO_3 \cdot HJ$ durch Einleiten von Jodwasserstoff in eine ätherische Pellotinlsg. dargestellt worden. Es krystallisiert in kleinen, schwach gelblich gefärbten Prismen, ist ll. in W., wl. in A. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Lsg. des Pellotins in Natronlauge wird *Benzoylpellotin*, $C_{11}H_{10}NO_3 \cdot C_6H_5O$, ein dickes, nicht krystallinisches Öl, dessen Chloroplatinat in citronengelben Täfelchen, dessen Chloraurat in feinen Nadelchen krystallisiert, erhalten. Das *Methylpellotinjodmethylat*, $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot CH_3J$, durch Einw. von Jodmethyl auf Pellotin in methylalkoh. Kalilauge dargestellt, bildet farblose, derbe Prismen, F. 225°. Die Verb. enthält drei Methoxylgruppen. Das *Methylpellotinchlormethylat*, $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot CH_3Cl$, in W. ll. Nadeln. Die aus dem Methyljodmethylat durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd dargestellte Ammoniumbase bildet kleine, zu Drusen gruppierte Täfelchen, F. 185°, die sehr hygroskopisch sind. Durch Dest. des Pellotins mit Zinkstaub wurde Trimethylamin erhalten. Nach der Methode von HERZIG und MEYER liefs sich das Vorhandensein einer Methylimidgruppe nachweisen. Da das Pellotin ferner zwei Methoxylgruppen enthält, ergibt sich für dasselbe die Formel: $C_{10}H_9(OCH_3)_2OH \cdot NCH_3$. Das Pellotin ist in der Pflanze wahrscheinlich als apfelsaures Salz enthalten.

Die Alkaloide in Anhalonium Lewinii sind vorzugsweise in dem oberirdischen Teil der Pflanze lokalisiert. *Mescalinchlorhydrat*, feine weisse Nadeln, all. in W., etwas weniger l. in A. *Mescalinjodhydrat*, grofse wasserhelle, an einander gelagerte Platten, swl. in k. W., leichter l. in h. W. Das Mescaline, $C_{11}H_{17}NO_3$, ist eine sehr starke Base, treibt aus Ammonsalzen Ammoniak aus. *Mescalinchloroplatinat*, $(C_{11}H_{17}NO_3)_2PtCl_6$, hellgelbe, zu Rosetten vereinigte Prismen. *Mescalinchloraurat*, $C_{11}H_{17}NO_3 \cdot HAuCl_4$, orangefarbigen Prismen, ll. in A. und h. W. *Anhalonidinchlorhydrat*, $C_{11}H_{15}NO_3 \cdot HCl$, harte, durchsichtige Prismen. *Anhalonidinsulfat*, $(C_{11}H_{15}NO_3)_2HSO_4$, weisse, zu Kugeln vereinigte Nadeln, ll. in W., swl. in A. *Anhalonidinjodhydrat*, $C_{11}H_{15}NO_3 \cdot HJ$, lange Nadeln, ll. in W. u. A. Die freie Base, $C_{11}H_{15}NO_3$, ist ll. in W. Aus Bzl. gelbliche, sehr kleine Oktaeder. Unl. in PAe., swl. in A., ll. in W., A., Chlf. und h. Bzl. Ist stärker basisch als Ammoniak, F. 159°. *Anhalonidinchloroplatinat*, $(C_{11}H_{15}NO_3)_2PtCl_6$, dünne, gelbe Tafeln, swl. in k. W. *Anhalonidinchloraurat*, $C_{11}H_{15}NO_3 \cdot HAuCl_4$, flache, hellgelbe, zu Kugeln vereinigte Prismen, ll. in A. und h. W., F. 152°. Das Anhalonidin enthält zwei Methoxylgruppen, aber keine Methylimidgruppe.

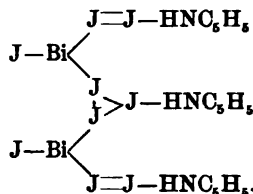
Anhaloniinjodhydrat, $C_{11}H_{15}NO_3 \cdot HJ$, schwach gelb gefärbte Nadeln, ll. in W. und A. *Anhaloninchloraurat*, $C_{11}H_{15}NO_3 \cdot HAuCl_4$, hellgelbe, mkr., zu Dendriten vereinigte Prismen. Swl. in A. und k. W., leichter in h. W. Das Anhalonin ist eine sekundäre Base, da es eine Nitrosoverb., F. 58°, bildet. *Methylanhaloniinjodhydrat*, $C_{12}H_{17}NO_3 \cdot HJ$, weisse, feine Nadeln. *Methylanhaloninchlorhydrat*, $C_{12}H_{17}NO_3 \cdot HCl$, farblose Nadeln, ll. in h. W. und A. *Methylanhaloninchloroplatinat*, $(C_{12}H_{17}NO_3)_2PtCl_6$, feine, sternförmig gruppierte Prismen. An den chemischen Teil schliesst sich ein ausführlicher pharmakologischer Teil an. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **40**. 385—429. 8/2. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

Albert B. Prescott, *Alkylwismutjodide und Wismutjodide der Pflanzenbasen*. Die gewöhnlichen Alkylammoniumjodide geben mit Lsg. von Wismutsalzen hellfarbige Ndd. Die unter dem Namen „DRAGENDORFF's Reagens“ bekannte Jodwismutjodkaliumlsg. giebt analoge, rötliche Ndd. mit Alkaloidsalzen. Mit Pyridinsalzen

wurde ein dunkel orangeroter, voluminöser Nd. erhalten, u. auch Piperidin giebt eine entsprechende Verb. Diese organischen Wismutjodide sind mit viel W. etwas zersetzlich, wl. in A. und Amylalkohol, unl. in Eg., Ä., Chlf. und Bzl. Tetramethylammoniumwismutjodid krystallisiert aus verd. Salzs. oder aus salzsaurer Jodkaliumlsg. Die Pyridin- und Alkaloidwismuthjodide lassen sich aus A. krystallisieren. Alle diese Krystalle sind hexagonal. Die Analysen deuten auf folgende Formeln: *Tetramethylammoniumwismutjodid*, $N_6(CH_3)_{11}HBiJ_6$. *Pyridinwismutjodid*, $(C_5H_5N)_6(HJ)_6Bi_2J_6$. *Atropinwismutjodid*, $(C_{17}H_{23}NO_3)_6(HJ)_6Bi_2J_6$. Die *Brucin-* und *Strychninwismutjodide* sind analog zusammengesetzt. Nach den früheren Unterss. des Vf. muß angenommen werden, daß in diesen Salzen zwei oder mehrere Jodatome unter einander gebunden sind. Bei den quaternären Ammoniumwismutverb. ist jedes Wismut direkt nur an zwei Jodatome gebunden, während bei den Pyridin enthaltenden Salzen drei Jodatome mit jedem Wismut in Verb. stehen. Vf. stellt hier nach folgende Strukturformeln auf:



Tetramethylammoniumwismutjodid.



Pyridinammoniumwismutjodid.

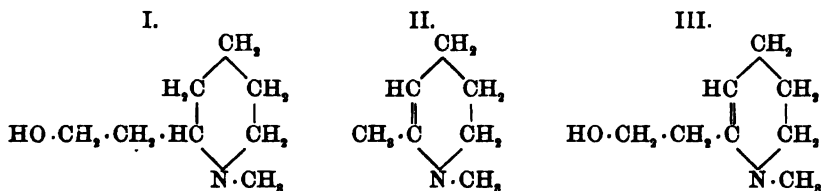
Die Alkaloidverb. sind der Pyridinverb. analog konstituiert. Für die Bestimmung von Alkaloiden bieten diese Salze den Quecksilberjodidverb. gegenüber keinen Vorteil. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 96—100. Februar. [August. 97.] Ann Arbor Michigan.)

POSNER.

Hermann Thoms, Über das Vorkommen von Cholin und Trigonellin in Strophantussamen und über die Darstellung von Strophantin. Unter Strophantus werden milchsafführende, strauchartige Schling- und Klettergewächse aus der Familie der Apocynaceen verstanden, die im tropischen Asien und Afrika heimisch sind, wo sie zur Bereitung von Pfeilgiften dienen. Da die Droge in kleinen Gaben Kontraktionen des Herzmuskels bewirkt, so wird sie neben Digitalis in der Therapie verwendet. Das wirksame Prinzip derselben ist das *Strophantin*, welches in Deutschland hauptsächlich nach dem Verf. von FRASER (Pharm. J. Transact. 18. 69. 20. 207; C. 87. 1173. 89. II. 1034) aus *Strophantus hispidus* gewonnen zu werden scheint. Die Handelspräparate, schwach gelbliche, in W. ll., geringe Mengen N enthaltende, pulverige Substanzen erwiesen sich als von sehr verschiedener chemischer Zus. u. recht ungleicher Wirk. Anscheinend reines, wenn auch amorphes Strophantin, das völlig neutral u. N-frei war, erhielt Vf. nach folgender Methode: Die Samen von *Strophantus hispidus* wurden im Mörser zerstoßen, dann durch Auspressen und nachherige Behandlung mit PAe. von Öl befreit, mit 70% ig. A. kalt digeriert, der A. auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit k. W. ausgezogen. Zu dem so erhaltenen wss. Extrakt wurde so lange Bleiessig gefügt, als noch ein Nd. entstand, aus dem Filtrat wurde durch vorsichtigen Zusatz von (NH_4) -Sulfat zunächst das überschüssige Pb, dann das Strophantin ausgefällt; letzteres schied sich in Flocken aus, die sich zu einem klebrigen, an den Gefäßwandungen fest haftenden Teige vereinigten. Die wss. Lsg. enthält die N-haltigen Verunreinigungen, die gewöhnlichen Strophantins, nämlich *Cholin*, $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$, u. *Trigonellin*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$, (das Methylbetain der Nikotins.), deren Abscheidung, Trennung und Identifizierung Vf. ausführlich beschreibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 271—77. 28/2. [14/2.*] Pharmazeut.-chem. Lab. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

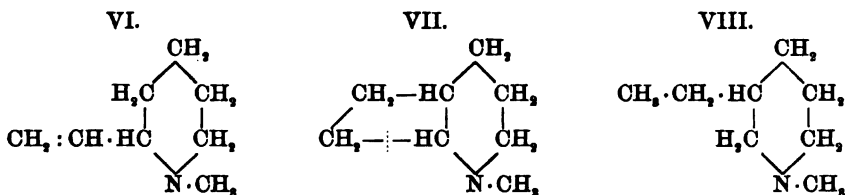
A. Ladenburg, Isomerien in der Piperidinreihe. Die vom Vf. (vergl. LIEBIG's Ann. 295. 370; C. 97. I. 1054) auf folgendem Wege: α -Picolin (+ Formaldehyd) $\rightarrow$ α -Picolylalkin $\rightarrow$ α -Pipicolylalkin $\rightarrow$ N-Methyl- α -pipicolylalkin und die von LIPP (LIEBIG's Ann. 289. 173; 294. 135; C. 96. I. 365; 97. I. 386) durch Anlagerung von Formaldehyd an N- α -Dimethylpiperidein u. darauf folgende Reduktion



erhaltenen Basen $C_8H_{11}NO$ sind nicht identisch. Stereoisomerie scheint jedoch nicht vorzuliegen, da alle Vers., eine der beiden Basen in die andere umzulagern, vergeblich blieben; auch die durch Wasserabspaltung erhaltenen Prodd. waren nicht identisch. — Weil nun die LIPP'sche Base bei der Entziehung von W. zwar eine wie ein N-Methylvinylpiperidin, $C_6H_9N(CH_3) \cdot CH : CH_2$, zusammengesetzte Verb. lieferte, die jedoch bei der Reduktion ein N-Methyläthylpiperidin, $C_6H_9N(CH_3) \cdot C_2H_5$, ergab, aus welchem, nach der Entmethylierung durch Erhitzen mit HCl und der Dest. über



Zn-Staub, ein β -Äthylpyridin entstand, so muß die LIPP'sche Base ein β -Alkylpyridinderivat sein. — Da die von ihm gewonnene Base als N-Methyl- α -pipicolylalkin (I.), anzusehen ist, so interpretiert Vf. den Prozeß der B. der isomeren Base wie folgt: Bei der Anlagerung von Formaldehyd an das N-Methylpipicolein (II.) entsteht nicht, wie LIPP annimmt, der Körper III., sondern das N-Methyl- α -pipicolein- β -alkin (IV.); durch Reduktion bildet sich hieraus die zugehörige Pipecolinbase V.; diese ergibt durch Wasserabspaltung das dem LADENBURG'schen N-Methyl- α -vinylpiperidin (VI.) isomere N-Methyl- α - β -äthylpiperidin (VII.), welches bei der Reduktion



mit Sn + HCl-Aufspaltung des viergliedrigen Ringes an der mit : bezeichneten Stelle erleidet und N-Methyl- β -äthylpiperidin (VIII.) liefert, dessen Umwandlung in β -Äthylpyridin auf dem oben angegebenen Wege sich ohne Schwierigkeit erklärt. — Diese Theorie macht es auch verständlich, weshalb die aus N-Methyl- α -pipicolein und Formaldehyd dargestellte Base mit Tropin nicht identisch ist, und bedeutet für den Vf. eine weitere Stütze für seine Formulierung des Tropins. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 286—89. 28/2. [16/2.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

J. Dupont und Guerlain, Über Basilikumöl. Über den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 300; C. 97. I. 552) berichtet worden. In einem Anhang erwähnt Vf., daß er auch Basilikumöl von Reunion, $[\alpha]_D = -12^\circ$, untersucht und in demselben p-Methoxyallylbenzol nachgewiesen hat. Da aber mittlerweile die Arbeit von BERTRAM und WALBAUM (Arch. der Pharm. 235. 176; C. 97. I. 1233) erschienen ist, so haben die Vff. die weitere Bearbeitung aufgegeben. Das deutsche Basilikumöl (BERTRAM und WALBAUM) ist dem französischen sehr ähnlich, während beide vom Reunionbasilikumöl verschieden sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 151—54. 20/2.) HESS.

P. N. Raikow, Zur Prüfung des Rosenöles. Die Arbeit von DIETZE (S. 223) hat den Vf. veranlaßt, eine Reihe von Rosenölen, welche zweifellos echt waren, daraufhin zu untersuchen, inwieweit dieselben den Anforderungen von DIETZE entsprechen. Die Öle, über deren Unters. in der folgenden Tabelle eingehende Angaben gemacht sind, stammen teils aus gemischten Rosen (Nr. 1, 2 und 3), teils aus *R. centifolia* (Nr. 4) u. aus minderwertigen Rosen (Nr. 5). Die Öle Nr. 6 u. 7 sind in besonderer Weise gewonnen. Nr. 7 ist unter dem Namen „grünes Rosenöl“ bekannt und wird sehr teuer bezahlt. Nr. 8 ist von der Firma S. SERAPHIMOFF & Co. in Kazanlik.

Nr.	$D_{27,5}^{27,5}$ (W. bei 15° C.)	Übersättigungs- temperatur	Drehungsvermögen. 100 mm bei 25° C.
Rosenöle.			
1.	0,8531	$22,5^\circ$	$-2^\circ 12' 15''$
2.	0,8583	$20,5^\circ$	$-2^\circ 6' 50''$
3.	—	$22,5^\circ$	$-2^\circ 38' 40''$
4.	0,8659	$18,5^\circ$	$-2^\circ 35'$
5.	—	$22,5^\circ$	$-2^\circ 45'$
6.	—	$14,5^\circ$	$-1^\circ 43' 40''$
7.	—	$27,2^\circ$	$-3^\circ 28' 30''$
8.	$0,845 \cdot \frac{27,5^\circ}{17,5^\circ}$	$24,3^\circ$	$-3^\circ 3' 50''$
Geraniumöle.			
Türkisches	$\left\{ \begin{array}{l} 0,8867 (27,5^\circ) \\ 0,8960 (15^\circ) \end{array} \right\}$	—	$+0^\circ 41' 20'' (19^\circ \text{ C.})$
Französisches	$\left\{ \begin{array}{l} 0,8869 (27,5^\circ) \\ 0,8971 (15^\circ) \end{array} \right\}$	—	$-7^\circ 52'' (19^\circ \text{ C.})$

Nr.	Säurezahl. Mittel	Verseifungszahl. Mittel	Esterzahl	Verhältniszahl
Rosenöle.				
1.	1,6	17,7	16,1	1 : 10,1
2.	2,3	16,5	14,2	1 : 6,1
3.	1,5	16,9	15,4	1 : 10,2
4.	0,8	13,1	12,3	1 : 15,4
5.	(2,5)	(16,8)	14,3	1 : 5,7
6.	—	17,8	—	—
7.	2,7	21,1	18,4	1 : 6,8
8.	1,3	10,8	9,5	1 : 7,3
Geraniumöle.				
Türkisches	1,0	39,6	38,6	1 : 38,6
Französisches	7,7	62,8	55,1	1 : 7,2

Unter Übersättigungspunkt versteht Vf. denjenigen Moment, bei welchem beim langsamen freiwilligen Abkühlen des geschm. Rosenöles die ersten Stearoptenkryställchen beobachtet werden. — Vf. bespricht die in der obigen Tabelle dargelegten Resultate seiner Unters., insbesondere die Verseifungszahl und Verhältniszahl. Aus den Resultaten ergibt sich, daß man diesen Zahlen nicht die Bedeutung beilegen darf, welche DIERZE ihnen zuschreibt, und „daß die von DIERZE vorgeschriebenen vier Kriterien zur Beurteilung der Echtheit eines Rosenöles den Tatsachen nicht entsprechen“. (Chem.-Ztg. 22. 149—50. 26/2.) HESSE.

A. Ladenburg, Über das α -Äthylpiperidin und sein Methylderivat. Die Basen, deren Vf. zu den im Referate auf S. 743 angedeuteten Versuchen bedurfte, wurden im wesentlichen nach dem früher mitgeteilten Verf. dargestellt. Die Befreiung des α -Äthylpyridins, $C_6H_4(C_2H_5)N$, von den letzten Resten der γ -Verb. geschah diesmal (was sich jedoch als nicht so gut erwies, wie die früher angegebene Reinigung mittels des Au-Salzes) durch Umwandlung in das Hg-Salz (F. ca. 105°). Die aus diesem abgeschiedene Base (Kp. 147—150°) wurde mit Na + A. zum α -Äthylpiperidin, $C_6H_5(C_2H_5)NH$, reduziert; Kp. 141—143°; D. 0,8666. — Chlorhydrat. Feine Prismen aus abs. A.; F. 178—181°. — Pt-Salz. F. 180°; zers. bei 191°. — Au-Salz. Gelbe, krystallwasserfreie Prismen aus W.; F. 129—130°. — Die Methylierung geschah durch Erwärmen der wss., mit etwas A. versetzten Lsg. mit methylschwefels. K auf dem Wasserbad; die nicht methylierte Base wurde durch Überführung in ihr Nitrosamin entfernt; das reine *N*-Methyl- α -äthylpiperidin, $C_6H_5(C_2H_5)N \cdot CH_3$, siedet bei 150 bis 151,5°; D° 0,8515. — Das Chlorhydrat krystallisiert in etwas zerfließlichen Nadeln. — Au-Salz. Aus monoklinen Kryställchen bestehende Körner vom F. 122—123°. — Hg-Salz. Würfelähnliche, rhomboëdrische, swl. Krystalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 290—91. 28/2. [16/2.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

A. Ladenburg, Über das *N*-Methylpiperocolin. Ganz reines *N*-Methylpiperocolin, $C_6H_5(CH_3)N \cdot CH_3$, sowohl nach der Methode des Vf.'s (vgl. vorstehendes Ref.) als auch nach LIPP (LIEBIG's Ann. 289. 226; C. 96. I. 365) dargestellt, besaß folgende Eigenschaften: D°₄. 0,8362; D°₁₅. 0,8241; D°₂₀. 0,8125; Kp. (korr.) 127,9°. — Pt-Salz. F. 183—184°. — Au-Salz. Nadeln; F. 199—201°; swl. — Pikrat. F. 235—236°. — Sn-Salz, $C_7H_{15}N \cdot HCl \cdot SnCl_4$. Nadeln aus h. verd. Salzs. — Salze des Chlormethylats dieser Base: Pt-Salz, $(C_7H_{15}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, schm. bei 222° unter Zers., schwärzt sich jedoch schon bei 214°. — Au-Salz. Undeutliche, swl. Krystalle aus h. verd. Salzs.; F. 258°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 291—92. 28/2. [16/2.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Emil Chr. Hansen, Über die Variation der Bierhefen und anderer Saccharomyceten. Vf. hatte im Jahre 1889 beobachtet, daß es möglich ist, nicht nur sehr tiefgehende Umbildungen bei den Saccharomyceten hervorzurufen, sondern auch dieselben zu fixieren, so daß sie vererblich werden (Ann. Microgr. 2. Febr.; C. 90. I. 910.) Die von den Varietäten hervorgerufenen Änderungen sind entweder flüchtig oder konstant. Diejenigen Umbildungen, welchen die Hefearten im Brauereibetriebe unterworfen sind, sind alle flüchtiger Natur. Das biologische Verhalten des Saccharomyc. Ludwigii ist ein Beispiel von dem Übergang zwischen „ganz flüchtiger u. konstanter Variation.“ Ferner verliert Sacch. Pastorianus I unter bestimmten Bedingungen die Fähigkeit zur Sporenbildung, was später für alle typischen Saccharomyceten (Kultur als auch wilde Hefen) geltend gefunden wurde. Nur die eigentümlichen Arten Sacch. membranaefaciens, anomalus und Ludwigii scheinen eine Ausnahme zu sein; diese

Arten weichen aber auch so sehr von den eigentlichen Saccharomyceten ab, daß sie wahrscheinlich einmal als Typen neuer Gattungen aufgestellt werden. Gleichzeitig mit der Sporenbildung geht auch die Fähigkeit zur Hautbildung verloren.

Die Anzahl der flüchtigen Variationen ist sehr groß, und sie sind leicht hervor-zurufen. Von Variationen, die zur B. konstanter Varietäten führen, kennen wir nur die obengenannte. Hinsichtlich der konstanten Varietäten ist es die Temperatur, die der umbildende Faktor ist; damit aber die Umbildung stattfinde, muß eine gewisse Anzahl Generationen ihrer Einw. unterworfen werden. Eine Übersicht über des Vf.'s Variationsverss. bis zum Jahre 1895 findet sich in den Annals of Botany 9. 549. Vf. erläutert die Wichtigkeit dieser Unterss. über die Variation für die praktische Analyse der Brauereihefe und für die Brauereipraxis. Augenblicklich hat Vf. Verss. im Gange, in welchen es sich um Herstellung von Rassen handelt, die besonders dazu geeignet sind, wilde Hefearten zurückzuhalten. (Svenaka Bryggare för. Månadsbl. 1897; Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. 4. 89—93. Vortr. 6. schwed. Brauer-verb. Ref. KLÖCKER.)

PROSKAUER.

J. Laborde, *Über die Oxydase von Botrytis cinerea*. Zur Bestimmung dieser Oxydase (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 1074; C. 97. I. 447) vergleicht Vf. die durch Guajaktinktur entstehende Färbung (im DUBOSC'schen Kolorimeter) mit der Färbung, welche 0,5 mg Jod mit 20 ccm derselben Tinktur geben. Letztere Färbung wird als Einheit betrachtet. Wie früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 248; C. 97. II. 649) mitgeteilt wurde, verlieren die Oxydaselagg. allmählich ihre Wirksamkeit nach der Absorption des O aus der Luft. Eine am Anfang 5,5 Einheiten der Oxydase enthaltende Lsg. wurde der Luft ausgesetzt. Bei der Unters. des Oxydasegehaltes wurden folgende Resultate erhalten:

Dauer der Lüftung	Oxydase	
	Zurückgeblieben	Verloren
2 Tage	3,5	2,0
4 "	2,8	2,7
6 "	2,4	3,1
12 "	0,8	4,7

Die Zerstörung der Oxydase erfolgt also ziemlich langsam, sie ist in den ersten Tagen schneller, als in den letzten Tagen. — Beim Erhitzen einer 5 Einheiten der Oxydase enthaltenden Lsg. ergaben sich folgende Resultate:

Temperaturen	Oxydase		Temperaturen	Oxydase	
	Zurück-geblieben	Zerstört		Zurück-geblieben	Zerstört
60°	2,30	2,70	75	0,75	4,25
65°	1,50	3,50	80	0,45	4,55
70°	0,90	4,10	85	nichts	5,00

Also nach dem Erhitzen auf 75—80° verbleibt noch aktive Oxydase, doch ist die Wirkung dieser erhitzten Oxydase auf Rotwein weniger energisch, als die einer entsprechenden Menge frischer Oxydase.

Bei der Unters. der Veränderungen der Oxydase bei der Vergärung des Mostes verschimmelter Weintrauben ergab es sich, daß die zurückbleibende Menge der Oxydase, welche immer kleiner ist, als die Anfangsmenge, von der Dauer der Gärung

abhängig ist. Sie ist bei stark aktiven Hefen grösser, als bei weniger aktiven Hefen. Die gewöhnlichen Gärungstemperaturen haben keinen Einfluss. Bei 25° und 36° ist der Oxydationsverlust derselbe. Die Krankheitsfermente des Weines scheinen auf die Oxydase nicht einzuwirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 536—38. [14/2.])

HESSE.

W. Henneberg, *Weitere Untersuchungen über Essigbakterien*. Vf. hatte früher (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. 3. Nr. 9 u. 10; C. 97. II. 49) Mitteilung über zwei neue Essigbakterien, das schwärmfähige *Bact. oxydans* u. das nicht schwärmfähige *Bact. acetosum* gemacht. Die Angaben über beide Bakterien werden, namentlich nach der physiologischen Seite hin, in vorliegender Abhandlung mehrfach ergänzt. Zugleich wird über eine dritte, durch besonders intensive Schwärmfähigkeit ausgezeichnete Spezies, *Bact. acetigenum*, isoliert aus dem Essig einer Halle'schen Schnell-essigfabrik, berichtet.

Vf. beschreibt die morphologischen Eigenschaften der drei genannten Bakterien, besonders ihre Gestalt auf Nährsubstraten verschiedener chemischen Zus. Von natürlichen Substraten eignen sich zur Kultur dieser drei Arten Bier, Hefew., Bierwürze, Bierwürzegeleatine (mit 5—10% Gelatine), Traubenzuckergeleatine oder Agar (Dextrose 2—5%, Fleischextrakt 1%, Pepton 1%, NaCl 0,2%, Gelatine wie oben, oder Agar 1%). Für die physiologischen Studien erwies sich, behufs Ermittlung der geeigneten Stickstoffquelle am besten eine Grundlag. von 0,3 KH₂PO₄, 0,2 MgSO₄, 0,3 NH₄(SO₄). Der N-Bedarf konnte auch aus Asparagin, Ammoniumtartrat und Pepton gedeckt werden; am wenigsten günstig erwies sich hierfür KNO₃. Von Kohlehydraten war Dextrose sehr geeignet; A., Propylalkohol, Essigs. u. weinsaures Ammonium konnten den C-Bedarf nicht decken. Den Nährmedien wurde bei der Impfung die natürliche saure Rk. belassen. — Nach Verss. über das Verhalten der drei Bakterien zur Temperatur folgen solche über ihr Oxydationsvermögen. Geprüft wurden A., Methyl-, Propyl-, Amylalkohol, Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcitol, Melampyrit, Quercitol, Arabinose, Lävulose, Dextrose, Galactose, Sorbose, Rohrzucker, Maltose, Milchsucker, Dextrin, Stärke, Glykogen, Inulin. Verglichen wurde das Oxydationsvermögen der drei obigen Arten mit denjenigen der HANSEN'schen Arten *B. aceti*, *Pasteurianum* u. *Kützingerianum*. Während *Bact. aceti*, *Kützingerianum*, *Pasteurianum*, *acetigenum* nur Dextrose, A., Propylalkohol unter B. von S. oxydieren, und *B. acetosum* ausserdem noch Arabinose u. Galactose, wurde von *B. oxydans* ausser obigen Verbb. auch Lävulose, Maltose, Dextrin, Erythrit und Mannit oxydiert. Bei einzelnen Bakterien trat nach längerer Zeit auch auf die nicht angeführten Verbb. eine Oxydationseinw. ein. Die Resultate sind nach Vf. ferner nur gültig für die angewandten Grundlagg., in die für (NH₄)₂SO₄ zuweilen KNO₃ eintrat. Der Grad der vorhandenen Oxydation wurde durch Titrieren mit 1/10 Lauge ermittelt.

Die von den sechs Bakterienarten aus Dextrose erzeugte S. war wohl die Glukonsäure. Die Dextrose wurde am intensivsten vom *B. oxydans* oxydiert, es folgen der Reihe nach *B. acetosum*, *aceti* und *acetigenum*, *Kützingerianum* und schliesslich *Pasteurianum*. Mit steigender Dextrosemenge (bis 4%) ist bei allen auch steigende Säuremenge zu bemerken gewesen. In Hefewasser waren die Ergebnisse viel besser, als in oben genannten Lagg. — Bei 33° war in 25 ccm sterilisiertem Lagerbier mit 1/2 ccm A. bei den geprüften Bakterienarten (ausser *Bact. acetigenum*) die Essigbildung eine äusserst geringe, bei 28—29° für alle eine sehr beträchtliche, bei 15°, mit Ausnahme von *B. acetosum*, wieder eine viel geringere, wenn auch grössere als bei 33°. Da bei der Schnell-essigfabrikation in den Essigbottichen die Temperatur nahe an 33° liegt, so folgert Vf., dass nur *B. acetigenum*, dessen Essigbildung einigen Verss. zu Folge bei 33° eine sehr gute war, u. welches als einzige Essig bildende Art aus einem solchen Essigbottich isoliert worden war, unter den sechs Spezies mit Nutzen angewendet werden dürfte.

Verss. mit Bier und Hefew. mit 2—5 Vol. A. ergaben, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen von *B. oxydans* 2%, von *B. acetigenum*, 2,72%, von *B. acetosum*, *aceti* u. *Kützingianum* 6,6%, u. von *B. Pasteurianum* 6,2%, als größte Menge Essigs. gebildet wurden. Sodann ist die größte Menge A., die noch eine *B.* von Essigs. gestattet, bei den verschiedenen Spezies abweichend. Diese Grenze liegt bei *B. acetigen.* bisher am niedrigsten, schon unter 5 Vol. %, bei *B. oxydans* ca. bei 7, *B. Kützingian.* u. *Pasteur.* bei 9,5 ccm, bei *B. acetosum* u. *aceti* bei 11 ccm %. Mit der Näherung an diese Grenzzahlen wird die Essigbildung eine immer schwächere u. langsamere; bei *B. oxydans* scheint sie um so besser vor sich zu gehen, je weniger A. in der Lsg. vorhanden ist. Die Essigkulturen von *B. acetosum* zeichneten sich durch einen dem Essigäther ähnlichen Geruch aus; auch diejenigen vom *B. acetigen.* besaßen einen aromatischen Geruch. Mit Ausnahme von *B. oxydans* (*B. acetigenum* wurde nicht geprüft) wird der gebildete Essig von allen Arten im Laufe der Zeit weiter verbrannt. Schließlich wurde noch untersucht, ob durch Zusatz von SS. oder Salzen die Entw. der Bakterien u. die *B.* von Essigs. beeinflusst werden. Als Hauptergebnis ist anzuführen, daß KH_2PO_4 bis 5%, allen Arten eine sehr gute Entw. gestattete; Na_2SO_4 zeigte bei vier Spezies (nicht bei *B. Kützing.* und *Pasteur.*) mit steigender Konzentration bis 1, bzw. 5%, eine günstigere Einw.; Ammoniumsulfat gestattete bei denselben vier Spezies eine gute Entw. und mit steigender Konzentration bis 1% eine bessere Entw. bei zwei Spezies (*B. oxydans* u. *aceti*). MgSO_4 verhielt sich genau wie das vorige, doch ist die Entw. bei denselben zwei Spezies bis 5% eine ansteigend bessere. NaCl zeigte nur bei *B. acetosum* und *acetigenum* bis 1% eine gute Entw., KNO_3 dagegen nur bei *B. acetosum* bis 1%.

Das *Thermobact. aceti* ZEDLER ist nicht mit dem *B. oxydans* identisch. Ersteres oxydiert nicht Arabinose, Galaktose, Maltose, Dextrin u. Mannit. Der in Bier mit Alkoholzusatz durch *Thermobact. aceti* gebildete Essig hat ebenfalls, wie bei *B. acetigenum* Essigäthergeruch, welcher nicht bei *B. oxydans* eintrat. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. 4. 14—20. 67—73. 138—47. Kryptog. Lab. Univ. Halle.) PROSKAUER.

G. Marpmann, *Über die schwarze Färbung des Käses und über Küsevergiftungen.* Im Käse, an dem Knoblauchgeruch bemerkbar war, konnte Vf. Phosphorwasserstoff nachweisen. Vf. glaubt, daß die akuten Intoxikationen nach Genuß von verdorbenen Nahrungsmitteln auf diese Verb. zurückzuführen sind. Eine unter *B.* von CH_4 , C_2H_4 , NH_3 , PH_3 u. H_2S vor sich gehende Zers. der Eiweißkörper im Darm ist dann möglich, wenn sich die Erreger der fauligen Gärung in größerer Menge angesammelt haben. Für die Marktkontrolle verlangt Vf., daß Fleisch, Wurst, Käse, Fisch etc. auf die Entw. von PH_3 geprüft werden, indem man eine Probe davon in Röhrchen bringt, deren Öffnung durch geölbertes Filtrierpapier verschlossen wird. Nach 15 Min. soll sich das Papier nicht braun und noch viel weniger schwarz gefärbt haben.

Bezüglich der schwarzen Farbe der Käse glaubt Vf., daß dieselbe durch eine neue Art von Bakterien, die Sulfid bilden, erzeugt wird. Solche Bakterien werden von ihm „ferrophile Bakterien“ genannt. Dieselben gebrauchen einen eisenhaltigen Nährboden u. speichern das Eisen in ihrem Zellinhalt auf. Einen solchen *Bacillus* fand Vf. bei der Unters. des Seidenleims aus Rohseide, die in Blechdosen aufbewahrt worden war. Der *Aspergillus niger* enthält ebenfalls Eisensalze. Auch Käse ist immer eisenhaltig u. die Ggw. von FeS , welches BESANA in den schwarzen Flecken nachgewiesen hat, sieht Vf. nicht als einen Bestandteil an, welcher durch die Bereitungsweise in den Käse gelangt ist, sondern erst auf biologischem Wege erzeugt und in den Bakterienzellen abgelagert wurde. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. 4. 21—26. Leipzig.) PROSKAUER.

A. Stutzer u. R. Hartleb, *Untersuchungen über das im Alinit enthaltene Bak-*

terium. Das von der Firma FRIEDR. BAYER u. Co. (Elberfeld) als „Alinit“ in den Handel gebrachte Düngemittel ist eine ziemlich lufttrockene, pulverige Substanz von gelblich grauer Farbe, dessen Wassergehalt zwischen 8—10%, und dessen N-Gehalt 2,5% beträgt. Das Präparat quillt in k. W. etwas auf, ist aber darin fast unl. Im Alinit wurde ein Bakterium angetroffen, welches als *Bac. Ellenbachensis alpha* bezeichnet wird. Dasselbe wächst aerob, gehört zur Gruppe der Heubacillen u. steht dem *Bac. mycoides* oder *megatherium* sehr nahe, es bildet lange Schleimfäden und endogene Sporen. Vff. beschreiben seine Morphologie näher u. gehen dann zu seiner Physiologie über. Das im Alinit befindliche Bakterium hat nach dem Erfinder des Präparates CARON die Aufgabe, den atmosphärischen Stickstoff in eine für die Halmfrüchte etc. verwertbare N-Substanz zu verwandeln.

Nach dem Verlaufe der Unterss. rechnen Vff. den *Bac. Ellenbachensis* zu den Fäulnisbakterien, welche als Endprod. hauptsächlich Aminverb. und NH_3 bilden. Solche N-Verb. können diese Bakterien als Nahrung kaum verwenden. Ammoniumsulfat wird vom *Bac. Ellenb.* nicht oder nur ganz schwierig als N-Nahrung gebraucht. Trimethylamingeruch machte sich am stärksten in peptonreichen Kulturen bemerkbar. Wurde atmosphärische Luft durch die Versuchsgefäße geleitet, so trat ein sehr erheblicher N-Verlust ein. Eine Überführung des Luftstickstoffes in gebundene Form durch das genannte Bacterium wurde nicht beobachtet. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. 4. 31—39. 73—78. Bonn.) PROSKAUER.

A. Gärtner, *Untersuchungen über den von Stutzer und Hartleb beschriebenen Salpeterpilz*. (Schluß zu S. 682.) Aus den STUTZER'schen Kulturen sind dreizehn verschiedene Arten von Mikroorganismen erhalten worden, mit denen Züchtungsvers. angestellt wurden; es ist auf keine Art und bei keiner einzigen Art gelungen, irgend welche morphologische Umwandlungen zu erzeugen.

Nitrat bildeten die Reinkulturen des von WINOGRADSKY aus verschiedenen Erden und des aus der STUTZER'schen unreinen Kultur aus Erde von NORTHEIM gezüchteten Nitratbildners, die dem Vf. von WINOGRADSKI zugeschiedt waren, und zwar oxydierte der Organismus von NORTHEIM erheblich lebhafter, als der von Petersburg. Alle anderen Mikroben, Schimmel, *Streptothrix* und Bakterien, oxydierten absolut nicht. Ebenso wenig wie auf Nitritagar wurde auf Asparaginagar oder in STUTZER'scher Asparaginlag. Nitrat von irgend einem der dreizehn Mikroben gebildet. Sie verwandelten aber auch weder den organ. N, noch auch Ammoniak oder Nitrat in Nitrit. Auf Kalisalpeter enthaltender Bouillon ergaben eine *Streptothrix*art, die in Fladen wachsenden Koken, die verflüssigenden Stäbchen, der *Proteus vulgaris*, *Pyrocyanus*, *Bact. coli* und noch andere aus dem STUTZER'schen Gemisch isolierte Arten eine sehr kräftige Nitritrk.; alle anderen Organismen, darunter auch der Schimmel, reduzierten nicht.

Die Resultate, welche Vf. gefunden hatte, stimmen mehr mit den von GODLEWSKI für den Nitritbildner ermittelten überein, denn es ergab sich, daß Oxydation des Nitrits zu Nitrat vor sich geht unter Zuführung CO_2 -freier Luft bei Ggw. von Dicarbonaten, nicht hingegen bei Anwesenheit von l. (Na_2CO_3) oder unl. Monocarbonat (CaCO_3), oder von dem von anderen Bakterien leicht angreifbaren Glycerin. Die freie Kohlensäure allein genügt nicht zur Oxydation des Nitrits; dahingegen trat dieselbe auf bei Zuführung CO_2 -haltiger Luft u. gleichzeitiger Zugabe von CaCO_3 . (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. 4. 109—19. Jena.) PROSKAUER.

M. Holz, *Fadenziehendes Brot*. Über diesen Gegenstand ist in neuerer Zeit eine ausführliche Arbeit von Vogel (Zeitschrift f. Hyg. u. Infkr. 26. 398) veröffentlicht worden. Derselbe untersuchte in dem hygienischen Institut zu Hamburg eine Anzahl Brote, welche sämtlich die Eigenschaft des Fadenziehens besaßen. Aus den Broten wurden zwei weiße *Kartoffelbacillenarten* (*Bacillus mesentericus panis viscosi*

I u. II) gestichtet, welche durch ihren Lebensprozess die charakteristische Veränderung der Brotschubstanz bewirkten, und ein dritter roter Kartoffelbacillus, dem diese Fähigkeit nicht zukommt. — Von 26 aus Milchproben isolierten Kartoffelbacillenarten machten 9 die Brotkrume fadenziehend. Die unter dem Namen des „Fadenziehens“ bekannte Brotkrankheit ist demnach auf bestimmte zur Gruppe der Kartoffelbacillen gehörige Mikroorganismen zurückzuführen, deren Sporen den Backprozess überleben, bei geeignetem Feuchtigkeitsgehalt des Brotes auskeimen u. eine Peptonisierung des Klebers bewirken. Auf diese Zers. des Brotes wirken hohe Zimmertemperatur, große Porosität und alkal. Rk. fördernd ein, während saure Rk. und niedrige Temperatur hindernd wirken.

Vf. konnte ebenfalls im Jahre 1892 aus einem fadenziehenden Brote von saurer Rk. einen Kartoffelbacillus, welcher die Ursache der Krankheit war, züchten. (Apoth.-Ztg. 13. 107. 16/2.) V. SODEN.

Analytische Chemie.

C. Chabrie, *Über einen Apparat, der die Trennung der natürlichen organischen Substanzen gestattet.* (Apparat Fig. 55.) Der Vf. empfiehlt einen Universalapparat zur Trennung von Ndd., unmischbaren Fl. u. Gasen. Das Rohr *T* ist im Stopfen *B* beweglich und wird durch den Schlauch *b* unten verschlossen; es gestattet, leichtere Schichten bequem abzuheben, während im Scheidetrichter oft die Hahnbohrung durch Ndd. verstopft ist. Ndd. kann man bequem auswaschen und herausnehmen, nachdem man den Deckel *C*, der durch den Ring *N* befestigt ist, vom Gefäß *V* abgenommen hat. *A* ist ein Rührer, *t* ein Thermometer, *R* ein Rückflusskühler. Durch Rohr *T'* kann man Gase ableiten und in der pneumatischen Wanne sammeln. Das Gefäß *M* dient als Luft-, Wasser- oder Ölbad oder zur Aufnahme von Kältemischungen. Der Vf. scheint den Apparat hauptsächlich für die Unters. von Fettsä. benutzt zu haben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 100—2. 5/2.) BODL.

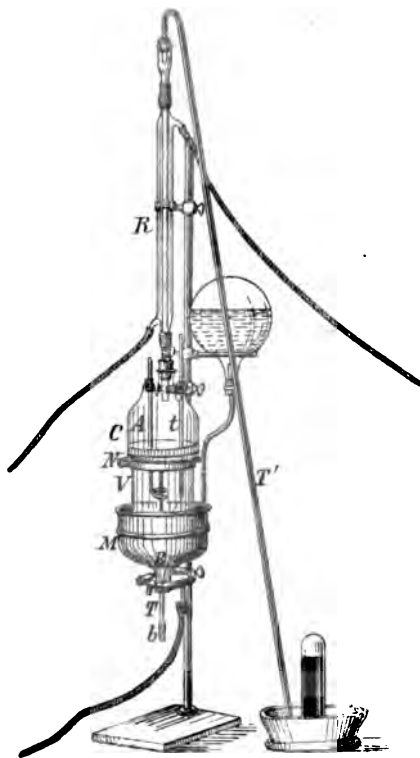


Fig. 55.

deren Ammonsalz ist verschiedentlich zur Prüfung von As, Sb, Pb, Cu, Hg, etc. an Stelle von H₂S empfohlen worden (vergl. TARUGI, Gazz. chim. ital. 25. I. 269

F. Dietze, *Thioessigsäure als Ersatz für Schwefelwasserstoff.* Die Thioessigsäure, bezw.

341; C. 95. II. 60 u. 183; — SCHIFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1204; C. 95. II. 182.) Vf. hat diese S. auf ihre Verwertbarkeit bei der Prüfung der Präparate des D. A.-B., an Stelle des H_2S , untersucht. Man kann diese Präparate (ca. 85) hierbei in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe enthält Verb. der Schwermetalle, deren Identität mit H_2S nachgewiesen werden soll, z. B. Cerussa, Lithargyrum, Plumb. acetic., Tartar. stibiaticus. In der zweiten Gruppe sollen Verb. der Schwermetalle ebenfalls mit H_2S geprüft werden; daneben soll aber auch das Filtrat des H_2S -Nd. auf andere Verunreinigungen untersucht werden, z. B. Cupr. sulfuric., Wismuthsalze, $HgCl_2$. Für die Unters. dieser beiden Gruppen ist die Thioessigs. gut brauchbar. Antimonverb. geben mit Thioessigs. gelbe, erst beim Erhitzen rot werdende Ndd. — Die dritte Gruppe enthält Verb. der Leichtmetalle (bezw. Salzlagg.), sowie des Zn, einige Fe- u. Hg-Verb., z. B. Ferr. pulv. und sulfuric., $HgCl$, HgO , HgJ , u. SS. Bei den SS., welche sich mit Thioessigs. gut prüfen lassen, wirkt nur störend die verhältnismäßig rasche Trübung durch Abscheidung von S. Bei Citronensa. u. Weins. ist es hinderlich, daß die nicht ganz farblose Thioessigsäure sogar durch Zusatz von reinstem, auch gegen H_2S indifferenten Ammoniak mehr oder weniger gelblich gefärbt wird, was auf Spuren von Fe, Pb schließen lassen könnte. In den Verb. des Al läßt sich Pb durch Thioessigs. sehr gut, Fe weniger gut nachweisen. Die Zinkverb. verhalten sich ähnlich den Aluminiumverb. — Alle anderen Chemikalien, wie die zahlreichen K- u. Na-Verb., sowie die auf Pb und Cu zu prüfenden Eisenpräparate können ebenso gut mit Thioessigs. wie mit H_2S geprüft werden. — Außer dem verhältnismäßig hohen Preis steht der Verwendung der Thioessigsäure noch der Umstand im Wege, daß sie beim heißen Ausfällen einen fast ebenso unangenehmen Geruch verbreitet wie H_2S . (Pharm. Ztg. 43. 104—5. 12/2. Berlin. pharm. Lab. v. J. D. RIEDEL.) v. SODEN.

J. Bishop Tingle, *Notiz über die Fehling'sche Lösung*. Wegen der von JOVITSCHITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2431; C. 97. II. 1163; vergl. GEROOK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2865; C. 98. I. 147; ROSENHEIM u. SCHIDROWITZ, Chem. News 76. 318; C. 98. I. 417 und SIEGFRIED, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3133; C. 98. I. 417) hervorgehobenen Unbeständigkeit der FEHLING'schen Lag. unter gewissen Bedingungen empfiehlt der Vf. die Anwendung der von PURDY vorgeschlagenen Lag. Man stellt sie dar durch Auflösung von 4,742 g Kupfervitriol in 200 ccm W. und 38 ccm Glycerin. Dazu gießt man eine Lag. von 23,5 g Ätzkali in 200 ccm W. und füllt mit Ammoniak, D. 0,9, auf 1 l auf. Für die Bestimmung von Dextrose verd. man 35 ccm der Lag. mit 2 Vol. W. und läßt die Zuckerlag. so lange aufwiegen, bis die blaue Farbe verschwindet. Ein Nd. tritt dabei nicht auf. Die Kupferlag. kann beliebig lange Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden. (Amer. Chem. J. 20. 126 bis 137. Februar. Chicago.) BODLÄNDER.

H. Hintz, *Über den augenblicklichen Stand der Beurteilung des Trink- und Nutzwassers*. Als Referent über eine Sitzung der Wassersektion des Verbandes selbständ. öff. Chemiker Deutschlands berichtet Vf. über die wichtigsten Beschlüsse, die dahin gehen, daß jede einseitige oder schablonenhafte Beurteilung von Wasser nach den alten Grenzzahlen zu verwerfen sei, daß sich vielmehr nur durch gleichzeitige Heranziehung aller uns zu Gebote stehender Hilfsmittel, physikalischer, chemischer und bakteriologischer, in Verb. mit dem Studium der lokalen geologischen Verhältnisse ein brauchbares Urteil erlangen lasse. (Z. f. öffentl. Ch. 4. 112—15. 8/2. [1/12. 1897.* Chemnitz.] Wiesbaden.) HEFELMANN.

Albert-Lévy und Felix Marboutin, *Über die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes*. Vf. wenden sich gegen eine Kritik ihres Verf. durch SOKOLOFF und KLOPINE (Inaug.-Diss. Moskau 1896), indem sie darlegen, daß die von den genannten Autoren gemachten Einwände teils auf Mißverständnissen beruhen, teils un-

richtig sind. Die verschiedene Dauer der Einw. des Eisenoxyds auf den Sauerstoff und die Temperaturunterschiede haben keinen Einfluss auf das erhaltene Resultat. Schließlich geben Vf. folgende Darlegung des Prinzips ihres Verf.: In das mit KOH alkal. gemachte W. wird ein bestimmtes Vol. ammoniakalischen Ferrosulfats gegeben. Es bildet sich ein Nd. von Eisenoxydul, welcher sich partiell in Sesquioxyd verwandelt. Die Menge des entstehenden Sesquioxys, bezw. des verbleibenden Eisenoxyduls giebt die Menge des im W. enthaltenen O an. Die Bestimmung des Eisenoxyduls erfolgt durch Titrieren mit KMnO_4 . Die Operationen erfolgen unter Luftabschluss in einer Pipette mit zwei Hähnen (bekannt unter dem Namen ALBERT-LEVY-Pipette). Die Einzelheiten des Verf. sind in dem „Annuaire de l'observatoire de Montsouris“ beschrieben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 149—51. 20/2. Montsouris.)

HESSE.

O. Wentzky, *Prüfung von Natriumchlorid, Natriumbromid und Kaliumbromid auf Jod*. Nach dem D. A.-B. wird die Prüfung mittels FeCl_3 und Stärkelsg. vorgenommen; die Rk. tritt jedoch bei geringem Jodgehalt nur langsam ein. Dagegen erfolgt die Blaufärbung der Fl. viel rascher, wenn einige Tropfen verd. Permanganatlsg. zugefügt werden. Vf. schlägt daher folgendes Prüfungsverf. vor: 20 ccm wss. NaCl-Lsg. oder 5 ccm Bromsalzlg. (1 + 19) werden mit einem Tropfen Eisenchloridlsg. (1 Tl. offiz. FeCl_3 -Lsg. u. 2 Tle. W.) versetzt und einige Tropfen frisch bereitete Stärkelsg. zugefügt. Dann läßt man ca. 1 ccm verd. Permanganatlsg. (1/100000) zutropfen. Wenn sich die Fl. hierbei nicht färbt, ist J abwesend. — Noch leichter gelingt der Nachweis von J, wenn man an Stelle von einem Tropfen FeCl_3 -Lsg. einen Tropfen verd. H_2SO_4 anwendet und sonst wie oben verfährt. (Apoth.-Ztg. 13. 119 bis 120. 19/2.)

v. SODEN.

A. Leys, *Unterscheidung von Alkalicarbonaten und Alkalidicarbonaten in einem Gemenge*. Wss. Mg-Salzlsgg. werden durch Alkalidicarbonat nicht getrübt, während Zusatz von Alkalicarbonat sofort einen Nd. von Hydrocarbonat erzeugt. Vf. fand nun, daß sich letzterer Nd. nach Trennung von der Fl. sich sowohl in Alkalidicarbonat, wie in Boraxlsg. löst. Mit Rücksicht auf den Nachweis von Alkalicarbonat neben -dicarbonat stellte Vf. nun eine Reihe von Verss. mit Gemischen von NaHCO_3 , Na_2CO_3 u. MgSO_4 an, welche ergaben, daß in einer Lsg., die 32 Tle. NaHCO_3 auf 68 Tle. kryst. Soda enthält, Na_2CO_3 durch NaHCO_3 vollständig verdeckt wird, so viel man auch MgSO_4 -Lsg. zusetzt. Ebenso wenig tritt eine Mg-Fällung ein, wenn auf 60 g Na_2CO_3 , z. B. 40 g Borax zugegen sind. Dagegen gelingt der Nachweis kleinster Mengen von Alkalicarbonat neben Alkalidicarbonat, selbst im Natriumdicarbonat und Borax des Handels, wenn man an Stelle von MgSO_4 Calciumsulfat verwendet. Mischt man gesättigte CaSO_4 -Lsg. mit NaHCO_3 -Lsg., so erscheint ein feiner, kryst. Nd. von CaSO_4 ; bei Ggw. von Spuren Na_2CO_3 tritt dagegen sofort eine weiße Trübung von amorphem CaCO_3 auf. — Känfliches Natriumdicarbonat übergießt man mit einer zur völligen Lsg. unzureichenden Menge W., dekantiert die Lsg. und versetzt diese mit CaSO_4 -Lsg. Auch ein zweiter Aufguß von W. auf das nämliche Dicarbonat liefert noch die Na_2CO_3 -Rk. mit CaSO_4 -Lsg. Auch das reinste Dicarbonat enthält, wie DEBRAY auffand, geringe Mengen von Monocarbonat, welche sich nach obigem Verf. leicht nachweisen lassen. (Ann. Chim. anal. appl. 3. 44 bis 46. 15/2.)

HEFELMANN.

C. Glaser, *Natriumperoxyd in der quantitativen Analyse*. Das Natriumperoxyd wird von mehreren Autoren als Oxydationsmittel für die Zwecke der quantitativen Analyse empfohlen. Entgegen der Angabe KASSNER's findet Vf., daß Eisen durch Natriumperoxyd zu Eisena. oxydiert wird. Wenn man die Fl. beim Zusatz des Peroxyds kühl hält, erreicht man vollkommene Lsg. bei genügendem Überschuß des Reagens. Auch zur Oxydation von Koks u. Kohle läßt sich das Peroxyd anwenden,

wenn man das Material erst unter Soda und etwas Ätznatron schmilzt u. dann vorsichtig Peroxyd aufstreut und jedesmal bis zur völligen Beendigung der Rk. wartet. Die Verbrennung geht dann ganz ruhig und ohne Explosion vor sich, und wird die Schwefelbestimmung in der Schmelze in gewohnter Weise gemacht. Weniger praktisch ist die Anwendung des Peroxyds bei der Analyse von Chromerzen, weil die Oxydation nie in einer Operation beendet ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 130 bis 133. Februar. [7/12. 1897.] Baltimore.)
POSNER.

P. Fichard, Schneller Nachweis und Bestimmung des Mangans in den Pflanzen und in der Ackererde durch eine kolorimetrische Methode. Enthält die Erde beträchtliche Mengen Mn, so entsteht beim Schmelzen mit Alkalicarbonat eine grünliche Färbung, welche bei Zusatz von HNO_3 rosarot wird. 0,5 oder 1 g getrocknete und gepulverte Erde wird in einer Platinschale bei dunkler Rotglut verascht, mit 2 Tln. Alkalicarbonat oder KOH calciniert, die entstehende glasartige M. in salpetersäurehaltigem W. gel., mit 0,5 g Bleioxyd, 4 ccm W. und 2 ccm HNO_3 gekocht, Lag. auf die Hälfte konzentriert und filtriert. Bei Ggw. von Mn ist die Lag. rosenrot gefärbt. — In analoger Weise wird der Nachweis des Mn in den Aschen organischer Substanzen vorgenommen. — Zur Bestimmung des Mn wird die Farbe der Lag. mit der einer Lag. von bekanntem Gehalt an Mn verglichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 550. [14/2.*].)
HESSE.

Joseph F. Geisler, Ein empfindlicher Nachweis einer für die künstliche Färbung von Fetten etc. angewandten Azofarbe. Zum Nachweis der fettlöslichen gelben Azofarben empfiehlt Vf. „FULLER's Erde“, welche je nach ihrer Menge eine tiefviolettrote bis rosa Färbung giebt. Durch Entfernen des Fettes mit Naphta kann man dann ein violettrotes Pulver erhalten, das den gesamten Farbstoff enthält. Dasselbe wird durch A. entfärbt, doch erscheint die Färbung beim Abdampfen des A.'s wieder. Durch sd. A. kann man aus diesem Nd. den Farbstoff extrahieren. Mit starken Minerals. giebt der Farbstoff eine ähnliche Rotfärbung wie Methylorange, welche letzterer selbst aber in Fett nicht l. ist u. auch die Rk. mit „FULLER's Erde“ nicht giebt. Man breitet am besten etwas von dem geklärten Fett auf einer Porzellanplatte aus; streut ein wenig „FULLER's Erde“ hinein und beobachtet die entstehende Färbung. Die Rk. soll so empfindlich sein, daß man mit derselben $\frac{1}{200000000}$ mg Farbstoff noch deutlich bemerkt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 110—13. Februar. [20/12. 1897.] New-York.)
POSNER.

H. Causse, Bestimmung des Phenylhydrazins. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 147—49. 20/2. — C. 98. I. 149.)
HESSE.

Adrian u. Trillat, Über die Bestimmung der Phosphoglycerate. Im Anschluß an die Arbeiten von ASTRUC und IMBERT (S. 194. 519) teilen Vf. ihre Erfahrungen über die zur Bestimmung der in Rede stehenden Salze verwendeten Indikatoren mit. Fügt man Schwefels. von bekanntem Titer in der Kälte zu der was. Lag. eines Phosphoglycerate einer alk. Erde hinzu, indem man Heliantin als Indikator anwendet, so bemerkt man, daß der Umschlag eintritt, sobald $\frac{1}{2}$ Mol. S. auf 1 Mol. des neutralen Phosphoglycerates verbraucht ist. Die Schwefels. bildet also das letztere in ein saures Salz um, das nicht weiter von der S., wenigstens nicht in der Kälte, zers. wird. Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $2\text{PO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Ca} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{HO})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{O} \cdot \text{PO} \cdot \text{OH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5[\text{HO}]_2)_2 + \text{CaSO}_4$. Hieraus läßt sich eine expedithe Methode zur Bestimmung der neutralen Phosphoglycerate ableiten, wenn dieselben weder Phosphate, noch saure Phosphoglycerate enthalten. Vf. zeigen dies an Beispielen.

Man löst für die Bestimmung ca. 1 g des Präparates in 400 ccm k. W., fügt einige Tropfen Heliantin zu und titriert mittels Schwefels. (normaler), bis zum Auf-

treten der sauren Rk. Wenn n die verbrauchten Kubikzentimeter, M das Molekulargewicht des Salzes, P sein absolutes Gewicht bedeutet, so enthält das untersuchte Prod. $X = \frac{n}{1000} \times M \times \frac{100}{P} = \frac{Mn}{10P}$ an Calciumphosphoglycerat. (Forts. folgt.)
(J. Pharm. Chim. [6] 7. 163—65. 15/2.)

PROSKAUER.

E. Schulze, *Die Nothwendigkeit der Umgestaltung der jetzigen Futter- und Nahrungsmittelanalyse*. Vf. knüpft an die Arbeit J. KÖNIG's gleichen Titels (Landw. Ver.-Stat. 48. 81; C. 97. I. 266) an; er hält es allerdings auf Grund unseres gegenwärtigen Wissens noch nicht für möglich, die Methoden der Futter- und Nahrungsmittelanalyse in durchgreifender Weise umzugestalten. Man kann heute mit Erfolg nur die Richtungen präzisieren, in denen eine Verbesserung jener Methoden anstreben ist, und die heute vorhandenen Fehler und Mängel klar legen. Bezüglich der stickstoffhaltigen Futterbestandteile sind die Methoden zur Bestimmung derselben in neuerer Zeit vermehrt und verbessert, trotzdem kann die Aufgabe, den Gesamtgehalt eines Futtermittels an stickstoffhaltigen Stoffen, bezw. seinen Gehalt an den einzelnen stickstoffhaltigen Stoffgruppen quantitativ zu bestimmen, zur Zeit nur in einzelnen Fällen in befriedigender Weise gelöst werden. Fast noch größer sind die Schwierigkeiten bei Bestimmung der stickstofffreien Futterbestandteile (Fettsubstanzen, stickstofffreie Extraktstoffe und Rohfaser). Das durch den Ätherextrakt repräsentierte „Rohfett“ enthält neben den Neutralfetten u. Fettas. auch wachsartige Stoffe, Cholesterin und verwandte Körper, Lecithin, Kohlenwasserstoffe und gewisse Farbstoffe. Außerdem werden die Fettsubstanzen aus den Futtermitteln durch Ä. nicht vollständig ausgezogen. So wird das Lecithin, welches trotz eines Stickstoffgehaltes von 1,8% zu den Fettsubstanzen gerechnet werden muß, durch Ä. nur zum Teil gel. — Betreffs der Rohfaserbestimmung ist zu beachten, daß wir heute wissen, daß der nach Abrechnung der sogenannten inkrustierenden Stoffe und der Aschenbestandteile übrigbleibende Teil der pflanzlichen Zellwandungen nicht eine einheitliche Substanz ist, sondern aus verschiedenen kohlehydratartigen Stoffen besteht, von denen in der Hitze sowohl durch stark verd. Schwefels. wie durch schwache Natronlauge manche leicht gel. werden. Die Rohfaser der WEENDER Methode ist demnach nichts anderes als der Rest, welcher von den Zellwandungen bei Einw. von 1 1/4% ig. Schwefels. und 1 1/4% ig. Natronlauge übrigbleibt. Vf. weist an Beispielen nach, wie gering in manchen Fällen die Rohfasermenge im Vergleich zu der Quantität der Zellwandungen ist. Eine entsprechende Änderung haben naturgemäß unsere Anschauungen über die stickstofffreien Extraktstoffe erfahren. Der durchaus ungenügende Einblick, den man durch die Bestimmung der Rohfaser und der stickstofffreien Extraktstoffe in die Beschaffenheit der nichtfettartigen stickstofffreien Bestandteile der Futtermittel erhält, zwingt dazu, sich nach Bestimmungen umsusehen, welche zur Ergänzung des üblichen Verf. dienen können. Als solche empfiehlt Vf. außer der Bestimmung der Pentosane nach TOLLENS auch die Bestimmung der in Ä., Weingeist, Malzextrakt und W. unl. stickstofffreien Stoffe. Der von KÖNIG in Vorschlag gebrachten Bestimmung der Gesamtmenge von Hexosen und Pentosen, welche aus den in W. und in Malzextrakt unl. Polysacchariden beim Erhitzen mit S. gewisser Konzentration gebildet werden, mit FEHLING'scher Lsg. legt Vf. aus verschiedenen Gründen nicht den von KÖNIG hervorgehobenen Wert bei. (Landw. Ver.-Stat. 49. 419—41. Zürich. Agricult.-chem. Lab. d. Polytechn.)

HAEFCKE.

Osvaldo Polimanti, *Über die Methoden der Fettbestimmung. Vorläufige Mittheilung*. Zur vollständigen Extraktion schüttelt Vf. die Substanz, 2 g Fleischmehl, mit 200 ccm Ä. nach Zusatz von 2 ccm metallischem Quecksilber in einer Schüttelmaschine. (PFLÜGER's Arch. 70. 366. 10/2. Berlin. Tierphysiol. Lab. der landw. Hochschule.)

SIEGFRIED.

G. H. Blits, *Untersuchung von schwarzem Wachs*. Dasselbe kommt in holländisch Indien vor. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich und klebrig, in Chlf. l. es sich mit Hinterlassung eines dunkelbraunen Pollenstaubmehles, welches wahrscheinlich auch die Ursache der schwarzen Färbung des Wachses ist. Der F. liegt bei 54° (gelbes Wachs hat F. 62—62,5°), D. 0,978 (gelbes Wachs D. 0,959 bis 0,967), Jodzahl = 69,06, Säurezahl = 34,3, Verseifungszahl = 78,05, Esterzahl = 43,25. In PAe. l. sich nur ein Teil des Wachses auf (80%). Derselbe hinterbleibt nach der Verdampfung des PAe. als eine weiche, klebrige M. und hat die Säurezahl 35,4. Der in PAe. unl. Teil löst sich in Ä., mit Ausnahme eines Rückstandes von 3,8% des Wachses. Der Ätherrückstand bildet eine harte, schwarze M. und hat die Säurezahl 26,5. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 10. 35—43. Februar.) **MUHLERT.**

L. Magnier de la Source, *Schwankungen des Kalis in gewissen französischen Weinen. Gleichzeitige Bestimmung desselben und der Gesamtweinsäure nach dem Verfahren des Eindunstens in der Kälte*. Der K₂O-Gehalt der französischen Rotweine weist große Schwankungen auf, welche eines näheren Studiums bedürfen: in manchen Fällen überschreitet derselbe die der vorhandenen Weinsäure entsprechende Menge, in anderen bleibt derselbe hinter dieser zurück. Sicher ist nach Verss. Vf.'s, daß durch das Gipsen der K₂O-Gehalt erhöht wird, da Umsetzungen zwischen CaSO₄ und dem K₂O-Gehalt der Trester eintreten. — Bestimmung von Weins. u. K₂O. α . Zu 10 ccm Wein fügt man 1 ccm KOH-Lsg., von der 1 l 10 g H₂SO₄ absättigt. — β . Zu 10 ccm desselben Weins fügt man 0,5—0,75 g kryst. Na-Ditartrat, rührt um und erwärmt gelinde bis zur völligen Lsg. Nach dem Verdunsten beider Fl. über H₂SO₄ im Exsikkator nimmt man jeden der beiden Verdunstungsrückstände mit 5 ccm 33%ig. A. auf, dekantiert die Lsg. durch ein kleines Filter und wäscht das Unl. mit folgender Lsg. aus: 333 ccm A. werden mit W. zu 1 l verd. und mit Weinstein gesättigt. Die Acidität dieser Lsg. entspricht ca. 0,5 g Weinstein. Schließlich wäscht man noch mit 5 ccm 33%igem A. aus. Man hat nun nur noch zu bestimmen: 1. Die Gesamtmenge der Weinsäure, die sich aus dem unter α erhaltenen Weinstein ermitteln läßt, und 2. die Gesamtmenge des K₂O, welche sich aus dem unter β gefundenen Weinstein ermitteln läßt. Beide Bestimmungen erledigen sich durch eine einfache Titration mit N.-Lauge. Vergleichende Bestimmungen nach obigem Verf. u. der Methode von BERTHELOT und FLEURIEU zeigten scharfe Übereinstimmung. (Ann. Chim. anal. appl. 3. 37—39. 15/2.) **HEFFELMANN.**

B. Kohlmann, *Über die nach dem Gesetz vom 15. Juni 1897 — den Verkehr mit Butter, Margarine etc. betreffend — erforderlichen chemischen Untersuchungen*. Die in den als Manuskript gedruckten sächsischen Vereinbarungen empfohlenen Unters. Verf. haben sich in der Praxis meist gut bewährt, nur für Unters. des amerikanischen Schweinefettes mangelt es noch an ausreichenden Verf. zur Entdeckung von Verfälschungen im geringeren Umfange. Zur Vorprüfung empfiehlt Vf. MAUMENÉ's Schwefelsäure-Erhitungsprobe, die Wulstprobe mit dem Fett selbst und die Wulstprobe mit dem im Ä. l. Teile des Fettes. Bei der letzten Probe wulstet amerikanisches Schweinefett, während mit Pflanzenölen verschnittene tierische Fette, „Kunstfette“, nicht wulsten. (Z. öffentl. Ch. 4. 102—9. 8/2. (1/10. 1897.* Chemnitz.) Leipzig.) **HEFFELMANN.**

R. E. Smith, *Über die Bestimmung von Fett und Casein in Flöces*. Das getrocknete und fein gepulverte Material wird drei Tage lang mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Extrakts wird mit mehreren Portionen warmen Wassers gewaschen, getrocknet, gewogen und nun für folgende Bestimmungen in mehrere Teile geteilt: 1. Bestimmung der Asche. 2. Bestimmung der freien Fettes. durch Titration in A.-Ä.-Lsg. mit alkoh. Kalilauge u. Phenolphthalein. 3. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes. 4. Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile. Der Rück-

stand des ursprünglichen Materials wird mit h. alkoh. Salzs. behandelt, getrocknet und wiederum mit Ä. ausgezogen. Der Rückstand dieses Extrakts, der die an alkal. Erden gebundenen Fetts. darstellt, wird gewogen oder titriert. Aus den so erhaltenen Zahlen kann man die neutralen Fette, die freien Fetts. und die Seifen berechnen. Besser ist es, das frische Material erst mit W. zu einem dünnen Brei anzurühren u. diesen zu extrahieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 101—2. Februar. [15/11. 1897.])

POSNER.

C. Huggenberg, *Fett- und Alkalibestimmungen in Seifen und Beurteilung der Seifenfettsäuren auf Grund des Refraktometers*. Zur Bestimmung der Seifenfetts. benutzt Vf. eine *Scheidebürette*, die unten mit Glashahn, oben mit Glasstöpsel versehen ist. Der App. faßt ca. 160 ccm und trägt drei birnenförmige Erweiterungen. Die Höhe beträgt 53 cm, die oberste Marke befindet sich 150 ccm vom Hahn, und die Raumverhältnisse gestatten bequemes Umschütteln der Fl. Die Teilungen befinden sich nur an den verengten Partien des App., und zwar bei 2 ccm u. sind von 60—64, 88—90 u. 148—150 ccm in $\frac{1}{10}$ ccm markiert.

Zur Fettsäure- und Alkalibestimmung in Seifen wägt man 3,5 g ab, l. in einem Porzellanschälchen mit 30—40 ccm W. unter Erwärmen u. füllt die Lag. in den zuvor mit 25 ccm N.-SO₃ beschickten App. Nach dem Erkalten der zers. Seifenlag. füllt man wss. Ä. bis zur Mitte der obersten Birne auf. Der Glasstöpsel der Bürette besitzt seitlich eine kreisrunde Öffnung, und eine solche ist in entsprechender Höhe auch am Hals eingebracht, so daß durch bestimmte Stellung des Verschlusses der Gasdruck im Inneren ausgeglichen werden kann. Aus der im Stativ eingespannten Bürette wird, zunächst ohne abzulesen, die saure wss. Fl. sorgfältig in ein Becherglas abgelassen und zwei- bis dreimal mit W. nachgespült. Nach Trennung von W. füllt man mit Ä. bis 148 oder 149 ccm (event. auch nur bis 89 ccm) auf, mischt gut durch, liest die Gesamtätherfettschicht direkt auf 0,1 ccm genau ab. Das in der Hahnbohrung befindliche W. wird durch Abfließenlassen von 1 ccm Ä.-Lag. völlig verdrängt, und man läßt nun 25 oder 50 ccm derselben in ein tariertes Kölbchen fließen, verdunstet den Ä. auf dem Wassertrockenschrank und trocknet den Rückstand in demselben bis zur Gewichtskonstanz ($\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stdn.). Zur Berechnung auf Fettsäureanhydrid zieht man auf je 100 Tle. Hydrate 3,25 Teile W. ab. (Bezugsquelle des App.: PAUL ALTMANN, Berlin NW.) — Die gewogenen Fetts. l. man in 10 ccm A. und bestimmt durch Titrieren mit alkoholischer $\frac{1}{4}$ N.-KOH-Lag. die Säurezahl, die event. Anhaltspunkte für den Neutralfettgehalt giebt. Zur Bestimmung von Harzss. wägt man 6—7 g Seife ein u. kann durch Abfließenlassen der Ä.-Schicht bis zur Marke 2 ccm leicht 2,5—3 g Harzfettsäuregemisch erhalten u. nach TWITCHELL weiter unters. — In der abgelassenen wss. Fl. titriert man den Säureüberschuß mit N.-Lauge zurück und berechnet aus dem SO₃-Verbrauch Na₂O, bezw. K₂O. — Zur orientierenden Vorprüfung der Seifenfetts. auf ihre Zus. bedient man sich des Butterrefraktometers, während die Hauptprüfung nach den bekannten quantitativen Methoden der Fettanalyse zu erfolgen hat. (Z. öffentl. Ch. 4. 163—68. 8/2. [1/2. 1897.* Chemnitz.] Chemnitz.)

HEFFELMANN.

Bibliographie.

Buchheister, G. A., Handbuch der Drogistenpraxis. Mit einem Abriss der allgemeinen Chemie von R. BAHRMANN. 5. Auflage. (2 Teile.) Teil I. Berlin 1898. gr. 8. X u. 891 SS. mit 225 Abbildungen. Mark 10.

- Bücheler, M.**, Leitfaden für den landwirtschaftlichen Brennereibetrieb. Braunschweig 1898. gr. 8. XII u. 302 SS. mit 100 Holzschnitten. Mark 4.
- Dragendorff, G.**, Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten. Ihre Anwendung, wesentlichen Bestandteile u. Geschichte. (In 5 Lieferungen.) Erlangen 1898. gr. 8. — Liefg. 1: SS. 1—160. Jede Liefg. Mark 4.
- Fedoroff, B. S.**, Lehrbuch der Krystallographie. St. Petersburg 1897. gr. 8. 391 SS. mit 328 Figuren und 1 Tafel. — Russisch. Mark 7.
- Gawrilenko, A. P.**, Kursus der mechanischen Technologie und Metallurgie. Die Bearbeitung und das Gießen der Metalle. Moskau 1898. gr. 8. 804 SS. mit 94 Tafeln. — Russisch. Mark 28.
- Ginsburg, S. A.**, Chemisch-sanitäre Untersuchungen der Milch. St. Petersburg 1897. gr. 8. 63 SS. — Russisch. Mark 2,50.
- Giongo, C.**, Note di Analisi chimica qualitativa minerale. Milano 1897. 8. 84 pg.
- Guldberg, C. M.**, Molekylets Volum. (Christiania, Univ.-Progr.) 1898. gr. 8. 15 pg. Mark 1,50.
- Hiortdahl, T.**, Om Hydrasinets Sulfater og Alun, samt om dets bestemmelse ved overmangansur Kali. (Christiania, Univ.-Progr.) 1898. gr. 8. 8 pg. Mark 1.
- Holfert, J., Thoms, H., Mylius, E., und Jordan, K. F.**, Schule der Pharmazie. 2., verbesserte Auflage. (4 Teile.) Teil I: Praktischer Teil, von E. MYLIUS. Berlin 1898. gr. 8. VIII u. 256 SS. mit 120 Holzschnitten. Leinenband. M. 4.
- Dieselben. Teil II: Chemischer Teil, von H. THOMS. Berlin 1898. 8. gr. 8. VIII u. 456 SS. mit 106 Holzschnitten. Leinenband. Mark 7.
- Jörgensen, A.**, Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie. 4. Auflage. Berlin 1898. gr. 8. VIII u. 349 SS. mit 79 Abbildungen. Leinenband. Mark 8.
- Kossel, A.**, Leitfaden für medizinisch-chemische Kurse. 4., veränderte Auflage. Berlin 1898. gr. 8. 64 SS. Mark 2.
- König, J.**, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. Praktisches Handbuch. 2., neubearbeitete Auflage. Berlin 1898. gr. 8. XII u. 824 SS. mit 1 kolorierten Tafel u. 248 Abbildungen. Leinenband. Mark 25.
- Krüger, F.**, Kurzes Lehrbuch der medizinischen Chemie, mit Einschluss der medizinisch-chemischen Methodik. Nach der russischen Ausgabe übersetzt vom Verfasser. Leipzig 1898. gr. 8. IX u. 290 SS. Mark 7.
- Küster, F. W.**, Die Bedeutung der physikalischen Chemie für andere Wissenschaften. Göttingen 1898. 8. 19 SS. Mark 0,60.
- Lang, O.**, Über Hannoverische Erdölvorkommnisse. (Hannover, Festschr. Naturhist. Ges.) 1897. 8. 63 SS. mit 3 Tafeln. Mark 2,50.
- Menschutkin, N.**, Analytische Chemie. 8. Auflage. St. Petersburg 1897. gr. 8. 493 SS. — Russisch. Mark 7.
- Morochowetz, L.**, Die physiologische Chemie als Grundlage der biologischen und medizinischen Untersuchungsmethoden. Teil II: Magnetismus, Elektrizität und Galvanismus in ihrer Anwendung auf die Biologie und Medizin. Moskau 1897. gr. 8. 470 SS. mit 722 Figuren. — Russisch. Mark 18.
- Roberts-Austen, W. C.**, On Alloys. Cantor-Lectures, delivered before the Society of Arts etc. London 1898. roy. 8. 20 pg. Mark 1,50.
- Ryn, W. van.**, Die Stereochemie des Stickstoffs. Zürich 1898. gr. 8. 148 SS. mit Holzschnitten. — Gekrönte Preisschrift. Mark 4.
- Schelonski, N. N.**, Das Gold Sibiriens. Seine Beschaffenheit u. seine Gewinnung. Moskau 1897. 8. 31 SS. — Russisch.
- Silbermann, H.**, Die Seide. Ihre Geschichte, Gewinnung u. Verarbeitung. Band II: Industrie der Seidenabfälle; künstliche Seiden; Physik und Chemie der Seidenfaser; chemische Technologie der Seide: Bleichen, Färberei etc.; Statistik des Weltverkehrs in Seidenrohstoffen u. Fabrikaten. Dresden 1898. Lex. 8. 520 SS. mit 163 Abbildungen. Mark 25.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1897—1898. 527 und 520 Seiten mit 436 Abbildungen. Mark 50.
- Swarts, F.**, Manipulations chimiques. Gand 1897. 8. 238 pg. Mark 2,50.

Wallach, O., Tabellen zur chemischen Analyse zum Gebrauch im Laboratorium und bei der Repetition. 3. Auflage. Bonn 1898. qu. gr. 8. 63 SS. Leinenband. Mark 4.

Weinstein, B., Physik u. Chemie. Gemeinfaßliche Darstellung ihrer Erscheinungen u. Lehren. Berlin 1898. gr. 8. VIII u. 427 SS. mit 34 Abbildungen. Mark 4.

Zacharias, J., Transportable Akkumulatoren, Anordnung, Verwendung, Leistung etc. Berlin 1898. gr. 8. VIII u. 259 SS. mit 69 Abbildungen. Mark 7.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Nahrungsmittel. Maschinenbau-Aktiengesellschaft vorm. Beck & Henkel, Kassel, Verfahren zum Pökeln von Fleisch. Das zweckmäßig in tonnenartige Behälter eingehängte Fleisch wird der Einw. starker lauwarmer Kochsalzlauge durch täglich mehrmals wiederholtes Überstauen mit derselben auf die Dauer von etwa 10 Minuten bis zu 1 Stunde in jedem einzelnen Falle ausgesetzt. Es hängt dabei von der Gattung des Fleisches ab, ob diese Überstauungen sich mehr oder weniger oft mit jeweilig kürzerer oder längerer Dauer wiederholen. (Patentbl. 19. 115. DRP. 95 445. 14/5. 95.)

Bohumil Horsky, Prag, Verfahren zur Herstellung von Körnerfutter aus Abfällen. Ein Gemisch von kohlehydrathaltigen Abfällen und von proteinreichen Futterstoffen (Abfälle der Stärke-, Öl- und Zuckerfabrikation) wird in feingemahlenem Zustand mit W. in eine teigartige M. verwandelt und diese in eine den natürlichen Getreidekörnern, insbesondere Haferkörnern entsprechende Form gebracht. Die so erhaltenen, künstlichen Körner werden alsdann noch scharf getrocknet, gedarrt oder geröstet. (Patentbl. 19. 115. DRP. 95 531. 2/2. 97.)

Carl Aug. Schulz, Frankfurt a. M.-Sachsenhausen, Pneumatischer Verschluss für Sterilisierflaschen. Der Verschluss besteht aus einem hohlen, konischen, unten geschlossenen, in den Flaschenhals lose einpassenden Gummistopfen, welcher oben zu einer die Flaschenmündung überdeckenden und über deren äußeren Rand greifenden Kapsel gestaltet ist. (Patentbl. 19. 115. DRP. 95 602. 22/8. 96.)

Friedrich Pich, Berlin, Verfahren zur Regenerierung des für den Transport von lebenden Fischen u. dgl. bestimmten Wassers. Das gebrauchte kohlenstoffreiche W. wird dem Fischbehälter kontinuierlich entnommen und zunächst mit Luft gemischt und hierauf einem im Vakuum stehenden Behälter zugeführt. Durch das Vakuum wird dem W. die Kohlens. mitsamt der zugeführten Luft größtenteils entzogen. Das so behandelte W. wird alsdann unter erneuter Luftzuführung außerhalb des Vakuums in den Transportbehälter zurückbefördert. (Patentbl. 19. 115. DRP. 95 675. 20/10. 96.)

Gärungsgewerbe. Carl Dörries, Herzberg a. Harz, Abdichtung für Filter, deren Trommel aus mehreren durch den im Inneren der Filter herrschenden Druck oder einen von außen angreifenden Zug abgedichteten Teilen besteht. (Patentbl. 19. 88. DRP. 94 946. 2/2. 97.)

Hugo Rost, Braunschweig, Lüfterbottich mit in ihm umlaufender Lüftervorrichtung. (Patentbl. 19. 104. DRP. 95 057. 29/1. 97.)

Carl Dauer, München, Vorrichtung zum Entfernen des Thermometers aus dem Maß o. dgl. auf der Darre durch den Wender. (Patentbl. 19. 88. DRP. 95 058. 9/5. 97.)

Gustav Heinrich Vogel, Nienstedten, Gärbottich-Kühlschlange aus gegeneinander beweglichen Hälften. Die Kühlschlange besteht aus zwei gegeneinander beweglichen, bzw. zusammenklappbaren Hälften. Beim Einführen in den Gärbottich werden diese beiden Hälften zusammengelegt, damit die Maischdecke möglichst wenig durchbrochen wird, unter der Maischdecke aber in horizontale Lage gebracht zum Zwecke des Kühlens. (Patentbl. 19. 71. DRP. 95 337. 29/10. 96.)

August Brunner, Puntigam, Steiermark, Verfahren und Einrichtung zum Lüften des Keimgutes auf der Tenne. Durch den Malzhaufen, welcher auf einem aus beliebigem Material hergestellten, nicht durchlochtem Boden lagert, wird ein künstlich erzeugter Luftstrom nahe am Boden der Tenne in horizontaler Richtung hindurchgeführt. Die mit Kohlensäure geschwängerte Luft wird durch diesen Luftstrom in wesentlich horizontaler Richtung verdrängt, oder sie wird in derselben Richtung abgesaugt. Zur Ausführung dieses Verf. dient eine massive Tenne, welche mit den Malzhaufen begrenzenden Wänden und Zwischenwänden versehen ist. In letzteren sind nahe über dem Boden der Tenne ausmündende Kanäle angeordnet, welche es ermöglichen, einen horizontalen Luftstrom durch die unteren Schichten des Malzes zu führen und die mit Kohlensäure angereicherte Luft in horizontaler Richtung abzuleiten. (Patentbl. 19. 71. DRP. 95 389. 23/6. 95.)

Jean Efront, Brüssel, Verfahren zur Gewinnung und Benutzung von an Antiseptica gewöhnter Hefe. Die Hefe wird in eine mit etwa 0,2 g Flußsäure angesäuerte Maische ausgesät; nach etwa halber Vergärung der Maische wird die Hefe mit den Trebern abfiltriert, das Gemisch in Maische gebracht, die wieder mit Flußs., aber stärker angesäuert worden ist. Man fährt so fort, bis durch eine jedesmalige Steigerung der Säuresugabe um etwa 0,1 g die Hefenmaische schließlic um etwa 1 g Flußs. im Liter Maische enthält. Darauf wird filtriert und die Hefe mit den Trebern bei niedriger Temperatur an der Luft oder im Vakuum getrocknet. Die Flußs. kann auch durch andere Antiseptica ersetzt werden. Dabei wird der Antiseptionsgrad der Maische im Verhältnis zur Wirkungsfähigkeit der benutzten Antiseptica geändert; z. B. für Formaldehyd von 0,2 auf 0,4 in der ersten Phase bei Steigerung von 0,2 bei jeder Phase bis auf 2 g pro Liter Maische.

Die so hergestellte Treberhefe kann in der Weise benutzt werden, daß man sie in einem Verhältnis von 100 g in 10 l 0,8 grädiger Maische löst, dieser Maische nach ihrer Vergärung viermal dieses Quantum gleicher Maische (40 l) und nach Vergärung dieser 50 l Maische wiederum viermal das letztere Quantum (200 l) zusetzt und vergärt. Mit der so gewonnenen Hefenmaische kann man hierauf die Hauptmaische im Verhältnis von 2 hl auf 100 hl von annähernd demselben Antiseptionsgrade der Hefe vergären. (Patentbl. 19. 71. DRP. 95 412. 1/2. 96.)

Zucker. Rudolph Bergreen, Roitzsch b. Bitterfeld, Schnitzelpresse. Diese Einrichtung an Schnitzelpressen zur Einbringung der Schnitzel zeichnet sich dadurch aus, daß die Schnitzel winklig gegen die Spindel der Presse zugeführt werden. Eine aus einem oder mehreren Teilen bestehende Abschlussscheibe, welche auch schneckenförmig gestaltet sein kann, verhindert hierbei das Entweichen der unterhalb von ihr seitlich eingeführten Schnitzel aus dem Prefskanal nach oben. (Patentbl. 19. 102. DRP. 95 086. 31/3. 96.)

Georg Ranson, Phalempin, Frankreich, Verfahren zur Entfärbung von Zuckersaft durch Oxydations- und Reduktionsmittel. Dem Saft wird ein die Verunreinigungen zerstörendes Oxydationsmittel, z. B. Bariumsuperoxyd, zugesetzt und hierauf durch Zusatz eines Reduktionsmittels, besonders hydroschwefliger S. oder eines ihrer Salze mit Aluminium, Zink oder Barium, der unvermeidliche Überschuss des Oxydationsmittels und daneben ein anderer Teil der Verunreinigungen zersetzt. Die Reihenfolge des Zusatzes von Oxydations- und Reduktionsmittel kann auch umgekehrt werden. Das Hydrosulfid kann man im Zuckersaft selbst dadurch bilden, daß man in denselben zuerst schweflige S. einleitet und diese dann durch Zinkpulver oder ein anderes Metall im Saft selbst zu hydroschwefliger S. reduziert. (Patentbl. 19. 54. DRP. 95 204. 11/9. 96.)

Friedrich Harm, Breslau, Verfahren der Reinigung von Zuckersäften mittels eisenschüssigen, quarzreichen Thons. Man versetzt die Zuckersäfte bei Abwesenheit von Kalk mit einem Silikat, welches verbindungsfähige Kieselsäure enthält, z. B. eisenschüssigen, quarzreichen Thon, oder leitet die Säfte durch eine Schicht des Silikats hindurch. Hierdurch werden den Säften die Alkalien (Kali und Natron) entzogen, indem diese mit dem Silikat unlösliche Doppelsilikate bilden, und es werden gleichzeitig organische Nichtzuckerstoffe in wesentlicher Menge mit niedergeschlagen. Kalk hebt die Wirkung des Silikats auf. Bei Anwendung des Verf. auf den Rohsaft versetzt

Apparate.

B. W. Gerland, *Eine neue hydrostatische Wage*. Eine MOHR'sche Wage von sehr exakter Ausführung wird beschrieben. Die Resultate sind bis auf die vierte Dezimale genau. Die Bezugsquelle wird nicht angegeben. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 13. 31/1. [7/1.*])

BODLÄNDER.

Eduard Spaeth, *Scheidetrichter für forensisch-chemische und andere Zwecke*. Der Scheidetrichter (Fig. 56 A) enthält einen Hahn, dessen Stopfen zwei Kanäle hat. Diese Kanäle, der eine schräg und der andere gerade, münden in je zwei an den

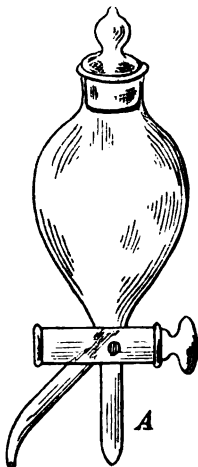


Fig. 56.

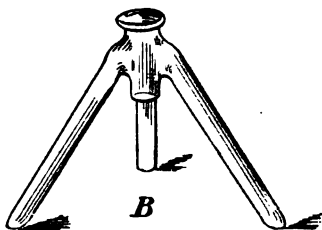


Fig. 57.

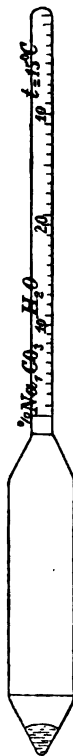


Fig. 58.

Hahn angeschm. kurze Abfuhröhrren, von denen die eine auch gerade, die andere schräg verläuft. Den Scheidetrichter steckt man mit dem geraden Rohre in ein Glasgestell B, das auch durch ein Metallgestell ersetzt werden kann. Mittels des

Gestelles kann man den Scheidetrichter auf ein geschlossenes erwärmtes Wasserbad oder einen Trockenschrank stellen, was sich zwecks Trennung von Emulsionen manchmal empfiehlt. — Der App. ermöglicht nicht nur eine vollkommene Trennung zweier Fl., sondern läßt diese verlustlos und völlig rein gewinnen, während beim Arbeiten mit gewöhnlichen Scheidetrichtern die obere Fl. durch geringe Mengen der unteren verunreinigt wurde, die im Rohre des App. verblieb. Bei exaktem Arbeiten war man daher genötigt, die obere Fl. durch den Hals des App. abzugießen. Bezugsquelle: C. LEYBOLD's Nachf., Köln. (Z. Unters. Nahr- u. Genußsm., 1898. 96—98. Febr. [Des. 1897]. Erlangen.)

HEFELMANN.

Paul Fuchs, Über neue Normalprozentaräometer. Die neuen Aräometer (Fig. 58) sind unter Benutzung der allgemein gebräuchlichen Tafeln so eingeteilt, daß man direkt an der Skala die prozentuale Menge gelöster Substanz ablesen kann, und so das zeitraubende Nachschlagen in Tabellen erspart. Die Aräometer sind fast durchweg bei $+15^{\circ}$ graduirt. Eine Korrektion der Ablesungen auf diese Temperatur ist in den meisten Fällen möglich, da den benutzten Tafeln Reduktionsfaktoren beigegeben sind. Wo dies nicht der Fall ist, sollen dieselben noch experimentell ermittelt werden, so daß stets präzise, direkte Gehaltsfeststellungen möglich sind. Die Skala ist doppelt geteilt, so daß man außer der gelösten Substanzmenge auch die dazu gehörigen DD. ablesen kann. Die Aräometer werden für die verschiedensten Substanzen hergestellt und von GUSTAV MÜLLER in Ilmenau gefertigt. (Chem.-Ztg. 22. 104—5. 9/2. Ilmenau. Glastechn. Lab. von GUSTAV MÜLLER.)

POSNER.

Otto Bleier, Über gasometrische Apparate. Vf. macht auf einige Punkte aufmerksam, die bei der Ausführung der von ihm angegebenen App. zur Gasabmessung nach seiner neuen Kompensationsmethode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2753; C. 98. I. 161, Fig. 9—11) zu beachten sind, und weist darauf hin, daß in den Fällen, in welchen von den App. gefordert wird, daß sie das Messen aller Gasvolumen innerhalb

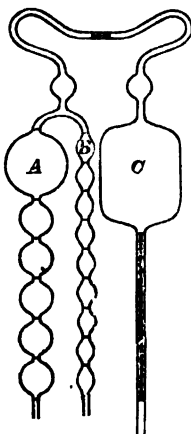


Fig. 59.

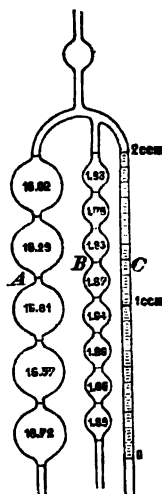


Fig. 60.

verhältnismäßig weiter Grenzen und gleichzeitig eine sehr große Genauigkeit der Ablesung gestatten, das von ihm l. c. beschriebene zweischenklige Meßgefäß nicht genügt. In solchen Fällen wird man den in Fig. 59 wiedergegebenen App. mit Vorteil verwenden, der wie folgt konstruiert ist: Die zweischenklige Pipette A—B, welche

das Gas aufnimmt, ist durch ein Differentialmanometer mit dem Kompensator *C* verbunden; die fünf Kugeln von *A* fassen je 10% des Volums *A* + *B*, die neun Räume von *B* je 1 Vol.-%; die Kugel *A* samt den Kapillaren faßt 41, die obere Erweiterung von *C* 100 u. die graduierte Skala 2,5 Teile. Infolge dieser Einteilung können im Meßgefäß alle Volume zwischen 41—100 Vol.-% in Intervallen von je 1 Vol.-% eingestellt werden, und mit Hilfe der korrespondierenden Skala sind alle Volume zwischen 40—100% in kontinuierlicher Reihe meßbar. — Setzt man dies zwischenklige Meßgefäß an Stelle des einschenkigen in Fig. 10 (S. 162), so kann die Länge des dort verwendeten Niveaurohres von 120 auf 25—30 cm reduziert werden. — Für die Methoden der *Gasmessung bei periodisch wechselndem Volum* kann man die l. c. vom Vf. beschriebenen zwischenkligen Meßröhren mit Reservräumen nicht gut verwenden, da dieselben, wenn sehr genaue Ablesungen gefordert werden, zu lang werden müßten. Für solche Zwecke muß man ein dreischenkliges Meßrohr, wie es Fig. 60 zeigt, in Anwendung bringen. — Das Volum der einzelnen Kugeln ist so bemessen, daß jeder einzelne Raum des Schenkels *B* weniger, bzw. im Maximum ebensoviel faßt, wie die graduierte Skala im Schenkel *C*, d. h. 2 cm, während jeder Abschnitt im Schenkel *A* weniger oder höchstens ebensoviel faßt, wie die beiden Schenkel *B* u. *C* zusammen. Das Volum von *A* + *B* + *C* wird durch die auf dem Wege zum Hahn eingblasene obere Kugel zu 100 ccm ergänzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 236—39. 28/2. [Januar.] Wien.)

STELZNER.

A. Bernard, *Über eine neue Baumégraduation*. Vf. hält die von DÉMICHEL (Rev. Chim. anal. appl. 6. 26) vorgegebene neue Graduierung für überflüssig u. unpraktisch. (Rev. Chim. anal. appl. 6. 73—74. Stat. agronom. de Saône-et-Loire.) FROMM.

C. Pulfrich, *Ein Natriumbrenner für Laboratoriumszwecke* (Fig. 61). Das demselben zu Grunde gelegte Verf. besteht darin, daß man einen genügend breiten und einige Millimeter dicken Streifen von Asbestpappe mit einem Loch von etwa 1 cm Durchmesser versieht u. in solcher Lage drehbar über dem Bunsenbrenner befestigt, daß der Flammenkegel gerade in das Loch hineinpfaßt. Die Einführung des Salzes geschieht hierbei in der Weise, daß dasselbe um das Loch herum in reichlichen Mengen angehäuft wird (am besten Natriumnitrat, weil dieses Salz sehr leicht schm., ohne zu dekrepitieren, oder Bromnatrium, wegen der dadurch erzielten besonders hohen Lichtintensität). Die Anordnung hat, abgesehen von der Bequemlichkeit der Handhabung, den Vorzug, daß die Leuchtkraft der Flamme sehr lange anhält, daß die Einführung des Salzes in die Flamme ringsum von allen Seiten stattfindet und man im stande ist, der Flamme durch Modifikation der Form der Öffnung in der Asbestscheibe eine für manche Zwecke sehr erwünschte Breite zu geben. Der von C. DESAGA in Heidelberg dargestellte Brenner besitzt außer der Asbestscheibe auch eine drehbare Einrichtung für Platinösen. Beides kann beliebig vom Brenner abgenommen werden. (Z. Instrumentk. 18. Nr. 2; Apoth.-Ztg. 43. 162—63.) ARENDT.

Jos. Locska, *Eine kleine Spritzflasche*. Es kommt in chemischen Laboratorien täglich vor, daß Ndd. mit den verschiedensten Fl. ausgewaschen oder auf dem Filter gel. werden sollen. Es ist sehr umständlich für jede dieser Fl. eine Spritzflasche in Bereitschaft zu halten oder eine und dieselbe Spritzflasche, je nach Bedarf, für eine andere Fl. zu reinigen und auszuwaschen. Vf. konstruiert zu diesem Zwecke nach dem Muster bekannter Tropfgläser aus einer Epruvette eine Spritzflasche (Fig. 62), von welcher man sich eine größere Anzahl verschafft oder selbst anfertigt und in einem Epruvettenstativ aufstellt. Das Anfüllen geschieht dadurch, daß man die Spitze *b* in die Fl. steckt und bei *a* entweder mit dem Mund oder mit einer Pumpe saugt, bis die Fl. bis *c* gestiegen ist. Neigt man das Gefäß, so tritt die Fl. tropfenweise bei *b* heraus. Bläst man in geneigter Stellung des Gerätes bei *a* hinein, so kann auch ein Strahl auf den Nd. geführt werden. Hat man eine genügende Menge

Fl. herausgespritzt, so läßt man mit dem Blasen allmählich nach und bringt die Spritzflasche, *a* noch immer im Munde haltend, in die vertikale Lage, bis die Fl. *d* nicht mehr absperrt; ohne diese Vorsicht könnte bei unvorsichtigem Blasen und raschem Aufhören die Fl. infolge des Druckes in den Mund treten. Bei *e* und *f*

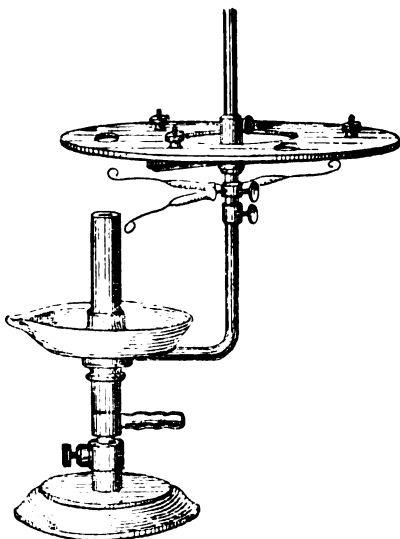


Fig. 61.

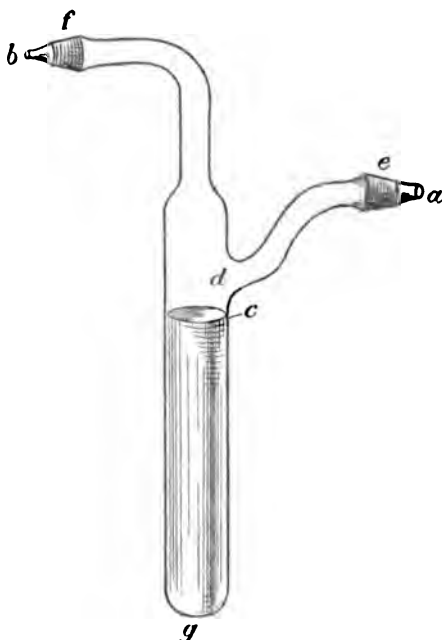


Fig. 62.

werden abgeschliffene Kappen aufgesetzt. Es können Fälle vorkommen, wo man die Menge der verbrauchten Waschfl. kennen muß, dieser Anforderung kann dadurch entsprochen werden, daß das Gefäß von *g* bis *c* in Kubikzentimeter geteilt wird. Dieses Gefäß verfertigt Dr. KARL KISS „Glastechnisches Laboratorium“ in Budapest, Esterházygasse Nr. 1. (Z. anal. Chem. 37. 28—30.) ARENDT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. A. Shenstone und W. T. Evans, *Beobachtungen über den Einfluss von stillen elektrischen Entladungen auf atmosphärische Luft*. Unterwirft man Luft der Einwirkung von dunklen elektrischen Entladungen, so kontrahiert sie sich zuerst beträchtlich und dehnt sich dann wieder auf ihr ursprüngliches Volum aus. Der Rückstand enthält eine Spur Stickstoffdioxyd. Die genaue Untersuchung dieser Erscheinungen ergab, daß Sauerstoff, der mit Stickstoff verd. ist, sehr viel Ozon bildet. Es können aus feuchter Luft 80—85% des Sauerstoffs leicht und bis 98% unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln in Ozon verwandelt werden. Wird die Ozonbildung nicht zu weit getrieben, so entsteht kein Stickstoffdioxyd. Wenn aber die Ozonbildung ihr Maximum erreicht hat, tritt Stickstoffdioxyd auf. In dessen Ggw. wird Ozon durch die dunklen elektrischen Entladungen schnell zerstört, und gleichzeitig wird auch das Stickstoffdioxyd zerstört. Die Ggw. von Wasserdampf be-

fördert die B. von Stickstoffdioxid. In Ggw. auch nur einer Spur Stickstoffdioxid läßt sich atmosphärischer Sauerstoff überhaupt nicht ozonisieren. Die angewandte Spannung betrug etwa 13300 Volt. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. No. 189. 39—40. [17/2.*].)

BODLÄNDER.

Wilhelm Palmaer, *Über die Wirkungsart der Tropfelektroden* (Figg. 63 u. 64). Nach der von NERNST aufgestellten Theorie der Tropfelektroden kommt deren Wirkung dadurch zu Stande, daß bei der beständigen Neubildung von Quecksilberoberflächen eine Potentialdifferenz zwischen ihnen u. dem Quecksilber sich als Folge der Lösungstension des Quecksilbers und der Ggw. von Quecksilberionen in der Lsg. ergibt. Ist P die Lösungstension des Quecksilbers p seine Konzentration in der was. Lsg., so besteht die Potentialdifferenz $E = R T \ln \frac{P}{p}$. In einer Lsg. von Colomel ist p größer als P , und die Lsg. wird negativ, weil positive Hg-Ionen aus ihr in das metallische Quecksilber übergehen. Da dieses dadurch positiv, die Lsg. negativ wird,

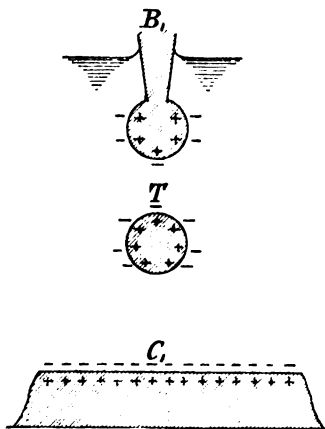


Fig. 63.

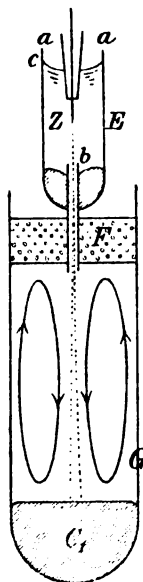


Fig. 64.

stellt sich eine Doppelschicht her, in der die Quecksilberoberfläche von negativen Chlorionen umgeben wird. Löst sich, wie in (Fig. 63) ein Tropfen T von der Quecksilbermasse B ab, so fällt er mit den Cl-Ionen auf die ruhende Quecksilberoberfläche C . Bei B bildet sich eine neue Doppelschicht, wobei das Quecksilber Hg- und Cl-Ionen aus der Lsg. aufnimmt. Die Lsg. bei B wird also an Salz ärmer; bei C wird das mitgerissene Salz an die umgebende Lsg. abgegeben, und diese wird konzentrierter.

Wenn diese Theorie richtig ist, muß sich ein Konzentrationsunterschied zwischen den Lsg. bei B und bei C feststellen lassen, nachdem die Tropfen eine Zeit lang gefallen sind. In der That liefs sich der Unterschied in dem angegebenen Sinne nachweisen, zwar nicht direkt, aber eben so sicher durch Messung der elektromotorischen Kräfte zwischen einer ruhigen Quecksilberoberfläche in Calomellsg. einerseits und B oder C andererseits. Hat die Lsg. an der ruhenden Oberfläche dieselbe Konzentration

wie die Leg. bei *B* und *C* vor Beginn des Abtropfens, so muß nachher das ruhende Quecksilber gegen *B* positiv, gegen *C* negativ werden, d. h. es geht bei *B* Quecksilber in Leg., während bei *C* Quecksilber ausgefällt wird. Die Fig. 64 zeigt schematisch die Anordnung, welche gewählt wurde, um die Fl. an der Bildungstelle der Tropfen bei *Z* von der übrigen Fl. möglichst zu isolieren. Die in *G* befindliche Fl. steht durch das enge Rohr *b* mit der Fl. in *E* in Kommunikation. Die Fl. in *G* wird durch die Quecksilbertropfen in der Richtung der Pfeile umgerührt, aber die Bewegung der Fl. teilte sich nur allmählich der Fl. in *E* mit, so daß ein Konzentrationsunterschied einige Zeit erhalten bleibt. Zwischen *b* und der Wand von *E* befand sich Quecksilber, dessen Spannung gegen eine ruhende Quecksilbermasse in Calomel-Leg. die Konzentration der Calomellag. *a* in *E* ergab. Eine ähnliche Anordnung wurde gewählt, um auch die Konzentrationssteigerung der Leg. in der Nähe von *C*, zu messen. Die wirklich benutzten App. werden durch Figuren erläutert. Die Versuche ergaben in Bestätigung der Theorie von NERNST, daß tatsächlich die Konzentrationsänderung in dem erwarteten Sinne eintritt. Es ist dadurch zum erstenmal das Übertreten von Ionen bei der Berührung eines Metalles mit einer Leg. ohne Schließung eines Stromkreises direkt nachgewiesen worden. Es ist auch der Weg gezeigt, den Potentialunterschied: Quecksilber gegen Elektrolyt direkt einwandsfrei zu bestimmen. (Z. physik. Ch. 25. 265—83. 25/2. Göttingen, Inst. f. physik. Chemie.)

BODLÄNDER.

W. H. Hartley u. J. J. Dobbie, *Die ultravioletten Absorptionsspektren einiger Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette*. Es wurden untersucht: *Diketoheza-methylen*, *Pyrrrol*, *Thiophen*, *Furfuran*, *Furfurol*, *Brenzaschleimsäure* und *Furfuramid*. Die Legg. einiger von diesen Stoffen, namentlich des Thiophens, absorbieren stark im Ultraviolett, aber in keinem Falle treten Absorptionstreifen auf. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 189. 41. [17/2.*])

BODLÄNDER.

W. H. Hartley und J. J. Dobbie, *Notiz über die Absorptionsbanden im Spektrum des Benzols*. Die früher beobachteten sechs Absorptionsbanden konnten wegen der Unmöglichkeit, ein kontinuierliches Spektrum zu erhalten, nicht gemessen werden. Bei Anwendung eines weiten Schlitzes, von Linsen von großer Brennweite und eines starken Funkens war das Spektrum zwar kontinuierlich, aber die Messung der Funkenlinien nur ungenau. Es zeigte sich, daß alle Absorptionsbanden nach dem minder brechbaren Ende abgelenkt waren. Das legt die Vermutung nahe, daß alle Absorptionsbanden nach dem minder brechbaren Ende abgelenkt waren. Das legt die Vermutung nahe, daß die Banden aus Gruppen von Linien bestehen, die an der brechbareren Seite stärker und einander näher sind, als an der minder brechbareren Seite. Es gelang schließlich, zwischen Kadmiuelektroden mächtige Funken übergehen zu lassen, die eine genaue photographische Messung der Absorptionsbanden gestatteten. Die schwache Linie λ 2670, die PAUER im Dampf von Bzl. erhielt, ist mit der ersten Absorptionsbande identisch und die schwache Linie λ 2390—2360 mit der sechsten in alkoh. Leg. von Bzl. beobachteten Absorptionsbande. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 189. 42. [17/2.*])

BODLÄNDER.

Th. Schlösing (Sohn), *Bestimmung der Dichte von Gasen an sehr kleinen Volumen*. Mit Hilfe des früher beschriebenen App. (C. r. de l'Acad. des sciences 128. 220; C. 98. I. 594) wurde D. mehrerer Gase bestimmt. Als Vergleichsgas diente Luft, als schwereres Gas Kohlendioxyd. Besondere Bestimmungen ergaben, daß nach dem Eindringen der Luft in den einen Schenkel etwa 6 Minuten verstreichen, ehe die Kohlen. in Ruhe kommt. Wartet man längere Zeit, so werden die Resultate infolge der Diffusion fehlerhaft, doch ist der Einfluß dieser Fehlerquelle zwischen der 6. u. 10. Minute ziemlich klein. Es wurden folgende D. erhalten:

		Stickstoff			
	Luft	(ohne Argon)	Argon	Sauerstoff	Methan
Beobachtet	1,000	0,967	1,376	1,105	0,558
Genaue Werte	1,000	0,967	1,3764	1,105	0,559

Für Wasserstoff konnten wegen der schnellen Diffusion gegen Kohlen. keine zuverlässigen Werte erhalten werden. Die Röhren hatten Längen von 1,15—1,65 m u. Durchmesser von 1,6—2,7 mm. Die Gasvolumen betragen 5—7 ccm. Die Methode ist demnach für Unters. von Gasen, von denen nur kleine Mengen zur Verfügung stehen, sehr empfehlenswert. (C. r. de l'Acad. des sciences 126. 476—79. [7/2.*].)

BODLÄNDER.

A. Ponsot, *Studie der physikalischen und chemischen Gleichgewichte durch die osmotische Methode*. Der Vf. entwirft ein rein formales Schema zur Diskussion des Zustandes eines Gemisches oder einer Lsg. auf thermodynamischem Wege unter Einführung von Wänden, die nur für einzelne Molekülkategorien durchlässig sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 335—38. [24/1.*].)

BODLÄNDER.

H. Klein, *Eine Formel, welche die Dichtigkeiten von Gemengen von Wasser und Alkohol zwischen 5 u. 18° ausdrückt*. Sowohl auf empirischem als auch auf rechnerischem Wege gewinnt Vf. die folgenden zwei Formeln für D. von W.-A.-Mischungen. Die erste Formel:

$$D = \frac{100 + 1,345n}{100 + 1,5n}$$

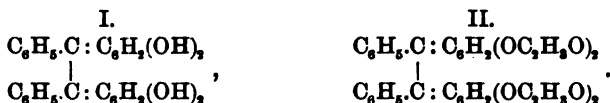
gilt nur für $n > 5$ und $n < 17$, die zweite weniger genaue Formel:

$$D = 0,99952 + 0,000064n - 1 - 0,00144n + 0,0000134n^2$$

gilt auch noch für $n = 17$ und $n = 18$. (Rev. Chim. anal. app. 6. 75—78. Gaya (Portugal) Oenolog. Lab.)

FROMM.

Br. Pawlewski, *Über fluoreszierende Körper*. Der Vf. weist mit Rücksicht auf die Arbeit von RICHARD MEYER (Z. physik. Ch. 24. 468; C. 98. I. 5) darauf hin, daß auch Körper, die weder einen Pyronring, noch einen Phthalsäurerest enthalten, deutliche Fluoreszenz zeigen. Dies gilt besonders für ein Kondensationsprod. aus Benzylchlorid und Resorcin, das sehr leicht durch Erwärmung der Komponenten auf dem Wasserbade entsteht. Das *Kondensationsprodukt* (I.) ist ein amorphes rotes Pulver, wl. in W. und A. und schm. noch nicht bei 315—320°. Die alkoh. Lsgg. haben ausgezeichnete grüne Fluoreszenz, die alkal. Lsgg. sind rot und fluoreszieren gleichfalls bei der Verdünnung. Die alkoh.-alkal. Lsgg.



fluoreszieren noch bei Verdd. von 1:31 250 000. Die Lsgg. in Schwefels. sind gelb und zeigen starke grüne Fluoreszenz. Cellulose u. Wolle werden nicht gefärbt. Der Körper giebt eine amorphe, gelbe *Acetylverbindung* der Formel (II.), welche bei 90 bis 100° schm. u. in Bzl. II. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 310—11. 28/2. Lemberg.)

BODLÄNDER.

W. A. Smith, *Über die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren*. II. (Forts. von S. 654.) Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse des Vf.'s. Es sind unter $k \times 10^6$ die Dissociationskonstanten der freien SS. angegeben, die nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmt wurden. Dabei sind die mit einem * versehenen Bestimmungen von dem Vf. selbst ausgeführt worden, während die übrigen der Litteratur entnommen wurden. Für sämtliche sauren Salze sind die Mengen der Wasserstoffionen von dem Vf. selbst

nach der Inversionsmethode bestimmt worden. Sind c die Inversionskonstanten, so sind $m = c/16$ die Wasserstoffdissociationsgrade der sauren Salze, 100 m demnach die prozentischen Wasserstoffdissociationen. Aus der Dissociationskonstante k des ersten Wasserstoffatoms, der molekularen Konzentration $a = 1/v$ und m , ergibt sich die NOYES'sche H-Dissociationskonstante s des sauren Salzes nach der Formel $s = (k + a)m^2/k$. Ist m größer als 1%, so ist s nach der Formel berechnet:

$$s = \frac{(k + a + H)H^2}{k(a - H)},$$

wo H die molekulare Konzentration der H-Ionen bedeutet.

Säure	$k \times 10^6$	Saures Salz ($v = 128$)		
		Prozente H-Dissoc. 100 m	Grammmole- küle H-Ionen in 10 000 l	$s \times 10^6$
Malonsäure	1580	0,50	0,31	1,0
Bernsteinsäure	66,5	0,159	0,12	2,3
Glutarsäure	* 47,3	0,143	0,11	2,7
Adipinsäure	* 37,6	0,122	0,095	2,4
Normale Pimelinsäure	* 32,3	0,116	0,091	2,6
Korksäure	* 29,9	0,111	0,087	2,5
Azelainsäure	* 25,3	0,105	0,082	2,7
Sebacinsäure	* 23,8	0,10	0,078	2,6
α - α -Trimethylendicarbonsäure	* 21400	0,34	0,27	0,12
Dipropylmalonsäure	* 11200	0,198	0,16	0,05
Diäthylmalonsäure	7400	0,338	0,26	0,18
Methylbenzylmalonsäure	* 2660	0,20	0,16	0,12
β -Benzoylisobersteinsäure	* 2500	0,38	0,29	0,47
Methyläthylmalonsäure	1610	0,193	0,15	0,17
Benzylmalonsäure	1510	0,32	0,25	0,49
Äthylmalonsäure	1270	0,31	0,24	0,54
Isopropylmalonsäure	1270	0,25	0,20	0,35
Heptylmalonsäure	* 1020	0,30	0,23	0,61
Oktylmalonsäure	* 950	0,30	0,23	0,65
Methylmalonsäure	860	0,31	0,24	0,76
α - α -Tetramethylendicarbonsäure	* 800	0,19	0,15	0,30
Dimethylmalonsäure	760	0,189	0,15	0,31
Weinsäure	970	2,80	2,19	59
Äpfelsäure	399	0,72	0,56	8,3
p-Äthylallylbernsteinsäure	269	0,31	0,24	2,3
Fum. Dimethylbernsteinsäure	191	0,198	0,15	1,3
Mal. Dimethylbernsteinsäure	123	0,103	0,080	0,53
α - β -Pentamethylendicarbonsäure	* 113	0,082	0,064	0,37
Propylbernsteinsäure	88,6	0,131	0,102	1,20
Äthylbernsteinsäure	85	0,135	0,105	1,3
Methylbernsteinsäure	86	0,147	0,115	1,6
Fum. α - α -Dimethylglutarsäure	58	0,118	0,092	1,5
Mal. α - α -Dimethylglutarsäure	52	0,117	0,091	1,6
Fum. α - α -Dimethyladipinsäure	42	0,108	0,084	1,7
Mal. α - α -Dimethyladipinsäure	42	0,108	0,084	1,7
Methylphenylitakonsäure	236	0,152	0,119	0,62
Itakonsäure	* 151	0,237	0,185	2,3
Methyläthylitakonsäure	* 150	0,105	0,082	0,46
Terakonsäure (Dimethylitakonsäure)	* 140	0,102	0,086	0,46

Säure	$k \times 10^6$	Saures Salz ($v = 128$)		
		Prozente H-Dissoc. 100 m	Grammmole- küle H-Ionen in 10 000 l	$s \times 10^6$
Fumarsäure	930	1,52	1,19	18,0
Maleinsäure	11700	0,55	0,43	0,39
Mesakonsäure	790	0,896	0,70	6,8
Citrakonsäure	3400	0,306	0,24	0,24
o-Phtalsäure	1210	0,536	0,42	1,7
$\Delta^{2,6}$ -Dihydrophthalsäure	* 165	0,177	0,14	1,2
Δ^7 -Tetrahydrophthalsäure	* 76	0,063	0,049	0,32
Oxyterephthalsäure	* 2500	2,5	1,95	21
Δ^7 -Tetrahydroterephthalsäure	* 50	0,15	0,12	2,8
Trans-Hexahydroterephthalsäure	* 45,6	0,135	0,105	2,5
Cis-Hexahydroterephthalsäure	* 29,7	0,12	0,094	3,0
Δ - β - γ -Hydromukonsäure (labil)	* 102	0,295	0,23	5,3
Δ - α - β -Hydromukonsäure (stabil)	* 175	0,47	—	7,9
Acetylendicarbonsäure	{ sehr stark (H ₂ SO ₄) }	19	15	—
β -Oxycamphoronsäure	6500	2,16	1,7	8,4
α -Oxycamphoronsäure	3200	1,52	1,2	6,5
Camphoronsäure	175	0,483	0,38	8,3 (?)
i-Camphersäure	22,9	0,052	0,041	0,72
d-Camphersäure	22,9	0,052	0,041	0,72
l-Camphersäure	22,9	0,051	0,040	0,70
Mesocamphersäure	* 18,7	0,045	0,035	0,66
l-Isocamphersäure	17,4	0,041	0,032	0,59
Citronensäure	820			
Zweites H-Atom		1,92	1,50	$k_2 \times 10^6$ 32
Drittes H-Atom		0,060	0,047	$k_3 \times 10^6$ 0,70

Es ergibt sich in Bestätigung des Satzes von OSTWALD, daß bei homologen SS. mit stufenweiser Entfernung der COOH-Gruppen das zweite Wasserstoffatom um so stärker und das erste um so schwächer ist, je näher die beiden Carboxylgruppen einander sind. Bei den höheren Homologen der Oxals. aber ist von der Pimelins. an die Entfernung der COOH-Gruppen schon so groß, daß ihre gegenseitige Beeinflussung gering geworden ist. Bei allen substituierten SS. ist das zweite Wasserstoffatom schwächer, als das der Muttersubstanz, und nur die Hydroxylgruppe ruft eine Verstärkung hervor. Die Dissociationskonstante s des zweiten Wasserstoffatoms einer substituierten S. ist um so kleiner, je größer die Dissociationskonstante k des ersten Wasserstoffatoms ist, d. h. der Einfluß der Substituenten äußert sich auf die Dissociation der beiden Wasserstoffatome im entgegengesetzten Sinne. Dieser Satz gilt aber nur für analoge Substituenten. Für alle untersuchten SS. gilt nur der Satz, daß die Konstante s der substituierten SS. kleiner ist, als s der Muttersubstanz, sowohl wenn der Substituent die Konstante k erniedrigt, als wenn er sie erhöht hat. Die Bestimmung der Dissociationskonstanten, auch des zweiten Wasserstoffatoms, kann ein wichtiges Hilfsmittel zur Lösung von Konstitutionsfragen sein. (Z. physik. Ch. 25. 193—264. 25/2. Leipzig. Physikalisch-chemisches Inst.) BODLÄNDER.

J. Tudor Cundall, *Einige Vorlesungsversuche*. Zur Demonstration des Gesetzes der Erhaltung der M. durch Verbrennung von Phosphor und des GRAHAM'schen

Diffusionsgesetzes empfiehlt der Vf. App., die sich nicht wesentlich von den bekannten App. unterscheiden. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 189. 40—41. [17/2.*].) **BODLÄNDER.**

Anorganische Chemie.

A. Mourlot, Über die Eigenschaften und die Krystallisation des wasserfreien Bariumsulfids. Zur Darst. des *krystallinischen Bariumsulfids* wird das amorphe Sulfid in einem Kohlenschiffchen in einer Kohlenröhre im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt zum Schmelzen erhitzt. Beim Erstarren erhält man das Bariumsulfid in weissen, in dünner Schicht farblos, in dicken Schichten infolge der Ggw. von etwas Kohle schwarz erscheinenden Krystallen, D^{18} 3,95—4,30, welche auf polarisiertes Licht ohne Einw. sind. Dasselbe Sulfid entsteht auch, wenn ein Gemenge von Bariumsulfat mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt wird. Dauer: 4 Minuten. Die Härte des kryst. Bariumsulfids ist nicht groß, es ritzt weder Quarz, noch Glas. Es unterscheidet sich von dem amorphen Sulfid in seinen chemischen Eigenschaften nicht. Indessen ist es an der Luft weniger veränderlich und auch durch die verschiedenen Reagenzien schwerer angreifbar. Fluor wirkt in der Kälte unter Feuererscheinung und B. von Fluorschwefel und Fluorbarium ein. Bei der Einw. von O auf das erhitzte Sulfid wird es vollkommen in das Sulfat verwandelt, mit Phosphorsäureanhydrid u. Phosphoroxychlorid entsteht eine rote Verb. Beim Erhitzen (10 Min.) mit C im elektrischen Ofen wird das Sulfid in Bariumcarbid, C_2Ba , verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 643—46. [28/2.*].) **HESSE.**

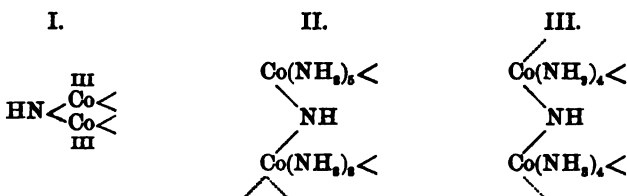
Carl Glaser, Versuche über die Zusammensetzung eines sauren Thoriumoxalats. Vf. hatte früher (Z. anal. Ch. 36. 216) die Zus. des aus seiner Leg. in Ammoniumoxalat durch HCl ausgeschiedenen Thoriumoxalats auf Grund der beobachteten Gewichts-differenzen vor und nach dem Glühen zu $ThH_4(C_2O_4)_8 + 2H_2O$ angenommen. Neuere Verss. und Analysen bestätigten obige Formel nicht; Vf. wählt zwischen den zwei in Betracht kommenden Formeln $\frac{1}{2}[Th_2H_4(C_2O_4)_{11} + 25H_2O]$ und $\frac{1}{2}[Th_2H_4(C_2O_4)_8 + 9H_2O]$ letztere, wonach das Salz als ein halbsaures Oxalat erscheint, das noch beträchtliche Mengen W. (9 Mol.) enthält, die selbst bei 115° C. nicht ausgetrieben werden. (Z. anal. Ch. 37. 25—28. [1897.] Baltimore.) **BOTH.**

Alfred Werner, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XI. Mitteilung. Über komplexe Kobaltammoniakverbindungen. Unter Mitwirkung von F. Beddow, A. Baselli und F. Steinitzer. Das von VORTMANN 1886 bei der Oxydation ammoniakalischer Kobaltnitratlg. als Nebenprod. neben Oxykobaltamminnitrat erhaltene Sulfat (Fuscosulfat) der angeblichen Zus. $Co_2(NH_3)_6(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (also ein basisches Tetramminsalz) ist, wie Vf. feststellt, ein Gemisch zweier Salze, eines grünen und eines roten, welche sich am besten durch rauchende HNO_3 trennen lassen, in welcher das Nitrat der grünen Reihe sich l., während das der roten zurückbleibt.

Die grüne Salzreihe geht durch Einw. von schwefliger S. unter Reduktion in die rote über, woraus zu schliessen ist, daß die erstere höherwertiges Kobalt enthält, als die letztere. — Die rote Reihe enthält nach dem Ergebnis der Analysen ein vierwertiges, zwei Co- und neun N-Atome einschließendes positives Radikal, für welches dem Verhalten dieser Verb. nach die Formulierung I. die einzig zulässige ist. Bezüglich der Verteilung der NH_3 -Gruppen sind folgende zwei Möglichkeiten vorhanden, zwischen denen zunächst nicht entschieden werden kann (II. und III.).

(Durch ausgezogene u. punktierte Linien werden Valenz-, bzw. Koordinationsbindungen unterschieden.) Vf. nennt diese komplexen Salze *Imidoaktammindikobaltsalze*. Durch Einw. von konz. H_2SO_4 geht diese Reihe in die Hydrosulfatoreihe über,

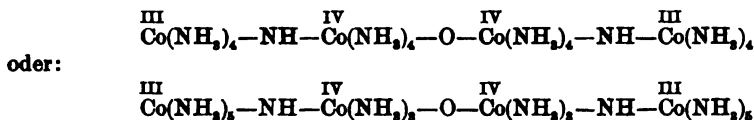
indem ein Schwefelsäurerest unter B. des Radikals $[\text{HN} : \text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{SO}_2]$ eintritt. Dieses Radikal ist, obwohl es durch Ersatz zweier einwertiger Säurereste der Imido-oktammminreihe entsteht, dreiwertig. Dagegen ist das durch Einw. von salpetriger S. gebildete Radikal $[\text{NH} : \text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{NO}_2]$, welches die Hydronitritreihe bildet, wie-



derum vierwertig, anstatt, wie zu erwarten, dreiwertig. Eine Erklärung für dieses Verhalten findet Vf. in der Annahme, daß die Imidogruppe, welche in den Imido-oktammminsalzen Salze nicht zu bilden vermag, hierzu befähigt wird, wenn der Säurerest durch direkte Bindung an Co zu einem Bestandteil des komplexen Radikals geworden ist; es kann dann eine Art intramolekularer Salzbildung eintreten im Sinne der Formeln IV. und V.



Die grüne Salzreihe steht, wie erwähnt, in naher Beziehung zur roten. Schweflige S. führt dieselbe unter Reduktion in die Sulfatoreihe, salpetrige S. in die Nitritoreihe über. Es werden deshalb in der grünen Reihe zwei vierwertige Co-Atome angenommen, welche durch einen Oxydsauerstoff verbunden sind:



eine Auffassung, welche durch das Verhalten bei der Einw. von Ammoncarbonat (s. u.) gestützt wird.

Diese (grüne) Verbindungsreihe wird als *Oxodiimidooktammindikobaltreihe* bezeichnet.

Ähnliche Verhältnisse wie bei den Imido-oktammminsalzen finden sich bei einer weiteren vom Vf. neu untersuchten Reihe, welcher das sogen. Melanochlorid von ROSE, später von VORTMANN und von GIBBS bearbeitet, angehört. Vf. weist nach, daß wahrscheinlich dieses Salz bisher nicht rein erhalten worden ist, weil mit ihm gleichzeitig bei seiner Darst. stets ein einer anderen Verbindungsreihe angehöriger, der Zus. nach ähnlicher Körper gebildet wird. Dieser läßt sich jedoch durch Behandlung des Gemisches mit schwefliger Säure entfernen. Beide Reihen erhält man durch Überführung des Gemisches in die Nitratreihe mittels Silbernitrat. Das Nitrat der Melanoreihe ergibt durch Fällung mit HCl das reine Chlorid, ein saures Salz, $\text{HNC}_2\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2\text{H} = [\text{HN} : \text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{HCl}]\text{Cl}_4$. Die Konstitution dieser Reihe wird

durch die Formel $\text{NH} < \begin{array}{c} \text{Co} < \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{X} \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \\ \text{Co} < \text{X} \end{array}$ ausgedrückt. Dieselbe ist hiernach als *Imido-*

hexammindikobaltreihe zu bezeichnen. In dieser Reihe bedingt die Imidogruppe analoge Erscheinungen, wie bei der Imidooktamminreihe. Es gelingt, unter Eintritt einer Nitritgruppe eine Nitritoreihe zu erhalten, deren Radikal wie dort nicht dreiwertig, sondern vierwertig auftritt, eine Erscheinung, welche in analoger Weise zu erklären ist.

Experimenteller Teil. Im Folgenden werden die beschriebenen Verbb. nur ganz kurz angeführt.

Über VORTMANN's Fuskosalz. Die Versuche von VORTMANN zur Darst. dieses Salzes aus ammoniakal. Kobaltnitratlg. durch Oxydation mittels Luft, Neutralisation mit H_2SO_4 und Fällung mit A. wurden mannigfach modifiziert, ohne daß eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute erzielt werden konnte. 40 Darstellungen ergaben im Durchschnitt 2,6% des angewandten Kobaltnitrats an Fuskosalz.

Oxodiimidooktammindikobaltsalze. (Grüne Salzreihe.) Chlorid:



Durch Behandeln von VORTMANN's Salz mit rauchender HCl, in welcher das grüne Chlorid wl. ist. Grüne, mikroskopische Prismen. In W. ll.; die verd. was. Lag. zers. sich allmählich. — Bromid, $RBr_3 + 6aq.$ (R bedeutet hier u. in Folgendem stets das nur einmal in jeder Reihe ausgeschriebene Radikal. D. Ref.), mikrokrySTALLINISCHE, grüne Prismen. — Sulfat, $R \cdot (SO_4)_4 + 6aq.$, durch Fällung des Chlorids mit verd. H_2SO_4 . In W. unl., grünlicher, glänzender Nd. — Nitrat, $R \cdot (NO_3)_3 + 2aq.$, aus VORTMANN's Sulfatgemisch mit konz. HNO_3 , wobei das rote Sulfat zurückbleibt. In W. ll. Die was. Lag. zers. sich. Durch Fällung derselben mit HNO_3 wird ein zweites Nitrat, $R(NO_3)_3 + 6aq.$, dunkelgrüne Prismen, erhalten. — Die Einw. von Ammoniumcarbonat auf das Nitrat ergibt in W. wl., fast schwarz gefärbte Krystalle, wahrscheinlich ein basisches Tetramminsalz mit Oxydsauerstoff im Sinne der Formel $O < \begin{array}{l} Co(NH_3)_4Cl_2 \\ Co(NH_3)_4 \end{array}$. Dieselbe Verb. wird wahrscheinlich bei der Einw. von NH_3 erhalten. Wie oben erwähnt, führt SO_4 die Salze der grünen Reihe unter Reduktion in die der roten, die Imidooktammindikobaltsalze über (s. weiter unten).



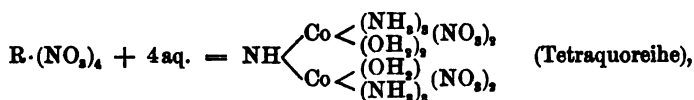
Reihe $R(NO_3)_3$ (s. Einleitung) bleibt bei der Behandlung des VORTMANN'schen Fuskosulfats mit rauchender HNO_3 als Rückstand. Aus W. krystallisiert es als purpurvioletter, krystallinischer Nd. Ganz rein erhält man es durch Behandlung des Chloridnitrats mit HNO_3 . In W. wl. — Chloridnitrat, $R \cdot Cl_3 \cdot NO_3$, aus dem Nitrat mit konz. HCl. Daneben bildet sich das Sulfat der Imidooktammindikobaltreihe. Krystallinisch, violett, seidenglänzend. — Saures Sulfat, $R \cdot SO_4 \cdot H \cdot SO_4$, aus dem Chloridnitrat oder dem Chlorid mit konz. H_2SO_4 , neben einem hellvioletten Zersetzungsprod., wahrscheinlich dem neutralen Sulfat. Purpurviolett Pulver. In W. wl. — Bromid, $R \cdot Br_3$, aus dem Nitrat oder Sulfat mit HBr, seidenglänzende, verfilzte, violette Krystalle. — Jodid, $R \cdot J_3$. Durch Fällung der Lagg. des Chloridnitrats mit KJ dunkelbraun, krystallinisch.

Imidooktammindikobaltsalze. Chlorid, $(HN < \begin{array}{l} Co(NH_3)_4 \\ Co(NH_3)_4 \end{array}) Cl_4 + 5aq.$ Aus dem bei der Behandlung des grünen Nitrats (der Oxodiimidooktammindikobaltreihe) mit SO_4 erhaltenen violetten, schwefelsäurehaltigen Nd. (Nitrat der Sulfatoreihe?) mit konz. HCl u. A. Prismatische, glänzende Säulen von blutroter Farbe. Oder direkt aus dem violetten Chloridnitrat der Sulfatoreihe mit HCl im Überschuß und A. erhalten; oder auch aus dem Fuskosalz VORTMANN's. — Nitrat, $R \cdot (NO_3)_4 + aq.$

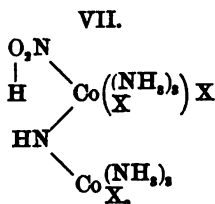
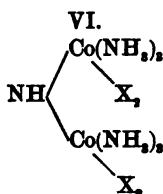
aus dem Chlorid mit HNO_3 . Lichtrubinrot. — Sulfat, $\text{R} \cdot (\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, aus dem Chlorid mit H_2SO_4 . Hell bräunlichrote Schuppen. — Bromid, $\text{R} \cdot \text{Br}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, aus dem Sulfat mit HBr , etwas dunkler rot, als das Chlorid.

Hydronitritoimidooktammindikobaltsalze, $[\text{HN} : \text{CO}_2 < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2\text{H}) \\ (\text{NH}_2)_2 \end{smallmatrix}] \text{X}_4$. Diese Reihe entsteht sowohl aus den Imidooktammin-, als auch aus den Oxodiimidooktamminsalzen mittels salpetriger S. Nitrat, $\text{R} \cdot (\text{NO}_3)_4 + \text{aq.}$, aus dem Nitrat der grünen Reihe mit HNO_3 und NaNO_2 . Orange gefärbte, glänzende Nadeln. — Chlorid, $\text{R} \cdot \text{Cl}_4 + \text{aq.}$, aus dem Nitrat mit konz. HCl ; in W. ll., rhombische Tafeln. — Sulfat, $\text{R} \cdot (\text{SO}_4)_2 + \text{aq.}$ Durch Fällung der Nitrat- oder Chloridlsg. In W. unl.

Imidohexammindikobaltsalze (VI.). Das sogen. Melanochlorid wird neben Dichloroäquatriamminkobaltchlorid (Dichrosalz) und noch anderen Prodd. im unreinen Zustande aus einer Mischung von Kobaltchlorid und NH_3 beim Übersättigen mit HCl gewonnen. Die von VORTMANN angegebene Darstellungsweise wurde in einigen Punkten geändert. Nitrat:



aus dem rohen Chlorid mit Silbernitrat. Dunkelbraunrote, mikroskopische Krystalle. — Chlorid, $\text{R} \cdot \text{Cl}_4 + \text{HCl}$, durch Fällung einer wss. Lsg. des Nitrats mit HCl krystallinisch grauschwarz. In k. W. wl. Lsg. reagiert schwach sauer. Mit konz. H_2SO_4 entsteht daraus das Sulfat in dunkelvioletten Prismen. — Bromid, $\text{R} \cdot \text{Br}_4$, grünliches Pulver. — Jodid, $\text{R} \cdot \text{J}_4$, hellbraunes Pulver.



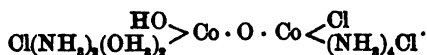
Hydronitritoimidohexammindikobaltsalze (VII.). Das Chlorid dieser Reihe $\text{R} \cdot \text{Cl}_4 + \text{aq.}$ entsteht aus Melanochlorid, HCl und NaNO_2 . Braunrote Blättchen. Es ist somit auch bei den Imidohexammindikobaltsalzen, wie bei den Oktamminverb. die Thatsache zu konstatieren, daß das komplexe Radikal trotz Eintritt der Nitritogruppe seine Wertigkeit nicht wechselt, eine Erscheinung, die auch in diesem Falle durch die Annahme, daß HNO_2 u. nicht NO_2 in das Molekül eintritt, erklärt wird (s. Einleitung). Die Unters. über die Konstitution der komplexen Kobaltamminsalze wird fortgesetzt. (Z. anorg. Ch. 18. 109–66. 17/2. [20/11. 1897.] Zürich. Univ.-Lab.)

MEYER.

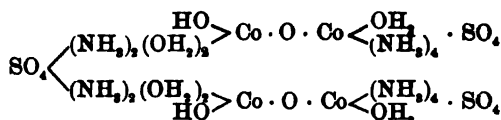
S. M. Jörgensen, *Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. X. Mitteilung. Über anhydrobasische Tetramminäquodiamminkobaltsalze.* (Forts. zu 97. II. 329.) Vf. beschreibt eine neue Reihe von Kobaltammoniaksalzen, welche eine weitgehende Ähnlichkeit mit den von ihm beschriebenen Rhodosochromsalzen zeigen (J. pr. Chem. 45. 260; C. 92. I. 694). — Das basische Diaquottetrammin-

$\text{OH}_2 \cdot \text{OH}$
kobaltsulfat, $\text{Co}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{SO}_4$, wird dargestellt aus Chloroäquo- oder aus Diaquo-
 OH_2
tetramminkobaltsulfat mit NH_3 . Rote, rhombische Tafeln. Bei 100° verliert die

Verb. W. unter Bildung des Anhydrosalzes, $\text{SO}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{(NH}_4\text{)}_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Co} \cdot \text{O} \cdot \text{Co} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{(NH}_4\text{)}_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \cdot \text{SO}_4$. Dieses entwässerte Salz nimmt wieder 1 Mol. H_2O auf, bildet jedoch dabei nicht das ursprüngliche basische Diaquotetramminsulfat zurück, sondern ergibt ein anderes Salz. Das nicht erhitzte Salz ist in W. mit roter Farbe l.; die Lsg. scheidet unter allmählicher Farbenänderung und Freiwerden von NH_3 schwarzbraune, glänzende, hexagonale Tafeln des anhydrobasischen Tetrammindiaquodiamminkobaltsulfats (s. u.) ab. — *Anhydrobasische Tetrammindiaquodiamminkobaltsalze:*

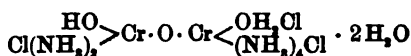


Chlorid, aus Aquotetramminchlorid mit NH_3 . Die Lsg. bleibt 24 Stunden verschlossen stehen, wird dabei braunviolett u. wird dann mit A. versetzt. Glänzende, dunkelbraunviolette, hexagonale Täfelchen. Dieses Salz entwickelt beim Erhitzen mit HCl Chlor; trotzdem liegt kein Derivat des vierwertigen Kobalts (Oxykobaltsalz) vor, da es beim Kochen mit W. keinen Sauerstoff entwickelt. Die Einw. von HCl führt zur Abscheidung von 1 Mol. Chloroaquotetramminchlorid, während CoCl_2 in Lsg. bleibt, eine Rk., welche dafür beweisend ist, daß, wie obige Formel ausdrückt, nur das eine Co-Atom als Rest von Chloroaquotetramminchlorid vorhanden ist. Diese Rk. ist übrigens vollkommen analog der beim Rhodosochromchlorid beobachteten. Das Salz ist in W. ll. — Sulfat:

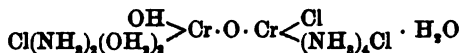


wird erhalten 1. aus Chloroaquotetramminsulfat mit NH_3 oder NaOH , 2. aus dem Chlorid der Reihe durch Fällen mit Ammoniumsulfat, 3. aus Diaquotetramminsulfat (s. oben). Schwarze, diamantglänzende Tafeln. Enthält nahezu 5 Mol. Krystallwasser, welche es über H_2SO_4 verliert und neben W. wieder aufnimmt, ohne sein Aussehen zu verändern. In k. W. wl. Oxals. wird von dem Salze bei Ggw. von H_2SO_4 unter Abgabe eines O-Atomes oxydiert. — Nitrat, $\text{R}(\text{NO}_3)_2$, aus dem Chlorid mit HNO_3 gefällt, graubraun, krystallinisch. — Dithionat, $\text{R}_2 \cdot 3\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus dem Chlorid mit Natriumdithionat gefällt, schokoladenbraun, krystallinisch. — Chloroplatinat, $\text{R}_2 \cdot 3\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gelbgrau, krystallinisch. — Fluorsilikat, $\text{R}_2 \cdot 3\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, grauer, krystallinischer Nd.

Nach diesen Resultaten wird man dem Rhodosochromchlorid, welches von dem Vf. früher als:



formuliert wurde, besser die dem Co-Salz analoge Formel:



geben dürfen, um so mehr, als das ganze Verhalten des Chromsalzes, sumal der Umstand, daß es über H_2SO_4 nur 1 Mol. H_2O verliert, zu Gunsten derselben spricht. (Z. anorg. Ch. 16. 184—97. 17/2. [2/12. 1897.] Kopenhagen. Polytechnische Lehranstalt.)

MEYER.

E. Sonstadt, Über die Zersetzung von Goldchlorid in verdünnten Lösungen. Es ist dem Vf. nicht gelungen, aus einer Lsg. von Goldchlorid (wahrscheinlich Goldchlorwasserstoffs., Ref.) durch Belichtung Gold abzuscheiden. Es schied sich aber

Gold beim Erwärmen ab, auch wenn die Leg. ganz frei von organischen Substanzen war. Der Vf. behauptet, daß nach Abscheidung des Goldes in dem W. eine Spur Wasserstoffsuperoxyd vorhanden gewesen sei. (Chem. News 77. 74; 18/2.) BODL.

E. Fink, *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Palladiumchlorür*. Leitet man über Palladiumchlorür, welches auf 260° erhitzt ist, Kohlenoxyd, so entsteht ein Gemenge mehrerer Verbb., und zwar *Sesquicarbonylchloropalladit*, $\text{PdCl}_2 \cdot \frac{\text{CO}}{\text{CO} \cdot \text{CO}} \cdot \text{PdCl}_2$ (soll wohl heißen $\text{PdCl}_2 \cdot \frac{\text{CO}}{\text{CO} \cdot \text{CO}} \cdot \text{PdCl}_2$. Der Ref.), gelbe Nadeln, F. 132°, ll. in CCl_4 , wird bei Einw. von W. nach der Gleichung:



zers. Beim Erhitzen auf 263° verliert die Verb. Kohlenoxyd u. giebt einen Rückstand von gelbroten Nadeln, welche ein *Carbonylchloropalladit*, COPdCl_2 , darstellen, F. 197°, wird von W. nach der Gleichung:



zers. — Bei der Einw. des CO auf PdCl_2 entsteht außer dem *Sesquicarbonylchloropalladit* noch eine zweite Verb., das *Dicarbonylchloropalladit*. Die beiden Produkte werden durch Erschöpfen des Rohprod. mit sd. CCl_4 getrennt. In den ersten Auszügen ist im wesentlichen das *Sesquicarbonylchloropalladit* enthalten, die letzten Auszüge enthalten das *Dicarbonylchloropalladit*, $\text{PdCl}_2 \cdot \frac{\text{CO}}{\text{CO}}$, F. 142°, verliert beim Erhitzen auf 218° CO unter B. von $\text{C}_2\text{O}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_4$, wird von H_2O nach der Gleichung:



zersetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 646—48. [28/2.*].)

HESSE.

Organische Chemie.

Berthelot, *Chemische Einwirkungen, welche durch die dunkle elektrische Entladung ausgeübt werden. Methoden*. Über diesen Gegenstand hat Vf. zur Fortsetzung früherer Unterss. weitere Verss. angestellt, insbesondere über die *Fixierung des N durch organische Verb.* unter der Einwirkung der elektrischen Entladung. Diese neuen, für die Physiologie wie die Chemie gleichmäßig wichtigen Unterss. wurden insbesondere mit gasförmigen Prodd. vorgenommen oder mit solchen Verbb., welche im Laufe des Vers. gasförmig werden. Es konnte dann genau das Verhältnis der Elemente in den entstandenen Kondensationsprodd. ermittelt und auch die Grenze der Umwandlungen festgestellt werden. Die Verss. wurden gewöhnlich in der Weise angestellt, daß die zu untersuchenden Körper in einem engen, gewöhnlich ringförmigen Raum den Entladungen eines App. mit hoher Spannung ausgesetzt wurden. Meistens wurde ein RUHMKORFF'scher App., welcher mit einer Leydener Flasche u. einem MARCEL DEPREZ-Unterbrecher versehen war, benutzt. Die Entladungen sind wechselnde. Der App. wurde durch eine Batterie von fünf Akkumulatoren, welche im Mittel eine Spannung von 12 Volt entwickelten, gespeist. Jeder Vers. dauerte 24 Stdn.; mehrere Male wurden auch die Zwischenprodd. untersucht. Die zu untersuchenden Substanzen befanden sich im allgemeinen in dem zwischen zwei konzentrischen Röhren befindlichen Raum. Der App. wurde bereits mehrmals beschrieben (vgl. Essai de Mecanique chimique 2. 367—73.)

Die untersuchten Rkk. fanden außer zwischen gasförmigen auch zwischen festen und flüssigen Verbb. statt. Die gegenseitige Einw. von Gasen ist, wie oben ange-

geben, der typische Fall. Auf diesem reduziert sich der Fall der Einw. einer Fl. auf ein Gas, wenn die Fl. z. B. Äthyläther bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Dampftension hat. In den Fällen, bei welchen die Tension zu klein ist, um genaue Messungen des Dampfvolums vornehmen zu können, wurde die Substanz in kleinen Röhrchen von 50–60 mg Inhalt abgewogen u. das Röhrchen dann innerhalb des Gases zerbrochen. Mit Fl. mit geringer oder keiner Dampftension (fette Öle z. B.) können nur qualitative Verss. gemacht werden. Wss. u. alkoh. Lsgg. sind zu den Rkk. schlecht geeignet, weil einerseits nur eine geringe Berührung mit dem Gase stattfindet, und andererseits das Lösungsmittel an der Rk. teil nimmt.

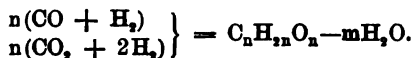
Bei den untersuchten Rkk. findet selten dieselbe chemische Einw. am Anfang und am Ende des Vers. statt. Häufig wechseln die Erscheinungen ihre Natur, und zwar oft wiederholt, infolge von sekundären Rkk. Die relative Schnelligkeit der Einw. spielt eine wichtige Rolle, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen den übrig bleibenden Gasen u. den nicht flüchtigen, festen oder flüssigen Kondensationsprodd. an der inneren Oberfläche der konzentrischen Röhren eingetreten ist. Die KW-stoffe u. die wenig O enthaltenden Substanzen bilden z. B. erst ein wenig *Acetylen*, welches später wieder verschwindet. Mit wasserstoffreichen Verb., z. B. Methan, entsteht in Ggw. von N zuerst etwas NH_3 . CO und CO_2 , welche bei sauerstoffreichen Verb. zuerst sich bilden, werden später absorbiert. Desgleichen Methan. Infolge dieser Erscheinungen kommt es manchmal vor, daß ein der elektrischen Entladung ausgesetztes System von Verb. reichliche Mengen Gas entwickelt, welche dann infolge der Rkk. zwischen den zuerst entstandenen Reaktionsprodd. wieder verringert werden. So wurde z. B. flüssiger *Acetaldehyd*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, mit 13,9 ccm N der Einw. der Entladung ausgesetzt. Nach einigen Stunden wurde ein Teil des Reaktionsprod. analysiert und gefunden: Gesamtvolum: 64 ccm, darunter: 11,5 ccm CH_4 , 7,3 ccm H, 15,2 ccm CO, 11,5 ccm CO_2 , 5,1 ccm Aldehyddampf, 13,4 ccm N. Nachdem der Vers. 24 Std. lang gedauert hatte, waren nur noch 8,6 ccm Gase, davon 7,3 ccm H, und 1,3 ccm N, vorhanden. Am Anfang des Vers. hatte sich also der Aldehyd zers., ohne N zu absorbieren. Dann verbanden sich CH_4 , CO und CO_2 , ohne daß der Gehalt an H verändert wurde, während N absorbiert wurde. — In anderen Fällen, z. B. bei *Propylen*, kondensiert sich das Gas erst zu einer polymeren Fl., welche bei weiterer Einw. der Entladung H entwickelt.

Die Schnelligkeit und Natur der Rkk. sind Funktionen der Intensität der elektrischen Entladung. Die B. innerer Funken muß daher, um vergleichbare Resultate zu erlangen, vermieden werden. — Wenn die im Anfang vorhandene Substanz wenig H enthält, so kann das Gas absorbiert bleiben. Ist sie reich an H, so wird ein mehr oder weniger großer Anteil desselben frei. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei Schwefel-, Selen-, Phosphor- und Arsenwasserstoff (vgl. *Essai de Mécan. chim.* 2. 377). Der elektropositive H der Metalloidwasserstoffverb. wird frei, das elektronegative Element kondensiert sich zu einer komplizierteren Verb. Eine ähnliche Anhäufung des elektronegativen Elementes wird auch bei der B. der Überschwefelsäure, der Übersalpeters., der Überkohlen., der Jods. u. des Ozons beobachtet (*Ann. Chim. Phys.* [5] 17. 144 u. 432). — Wirkt die elektrische Entladung auf ternäre organische Verb., so sind die Wirkungen komplizierter. Bei den sauerstoffreichen Verb. entstehen zuerst CO, CO_2 u. H_2O , welche dann gegenseitig auf einander einwirken. Die stickstoffhaltigen Verb. absorbieren N unter B. von stickstoffreicheren Substanzen. Einige derselben entwickeln, wenn sie sehr reich an N sind (Azoverb.) auch N. — Der unter dem Einfluß der elektrischen Entladung absorbierte N ist gewöhnlich in Form von Amid-, meistens als Polyamidstickstoff vorhanden. Azo-, Nitroso-, Nitro- u. Hydrazinverb. wurden nicht beobachtet. Auch entsteht keine freie Cyanwasserstoffs. oder Ammoniumcyanhydrat im Gegensatz zur B. von CNH bei der Einw. des elektrischen Funkens.

Vorstehende allgemeine Resultate der Einw. der elektrischen Entladung lassen sich dahin zusammenfassen, daß 1. eine Zers. der der Einw. unterzogenen Substanzen unter Abscheidung von H und von einfachsten, binären Verbb. und 2. eine Kondensation oder Polymerisation unter B. komplexer Verbb. stattfindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 561—87. [21/2.*]) HESSE.

Berthelot, *Chemische Einwirkungen, welche durch die dunkle elektrische Entladung auf organische Verbindungen ausgeübt werden. Gasförmige Systeme. Kohlenwasserstoffe und Stickstoff.* Vf. berichtet eingehend über die Erscheinungen, welche eintreten, wenn gesättigte und ungesättigte KW-stoffe allein oder mit N gemischt der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt werden. *Methan*, CH_4 , z. B. verliert nach 24-stündiger Einw. die Hälfte seines Wasserstoffs, der Rest kondensiert sich zu einem Prod., dessen Formel etwa $\text{C}_8\text{H}_{14.4}$ oder $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ist. Werden gleiche Volume Methan und N der Entladung ausgesetzt, so entsteht ein festes, *polymerisiertes Acetylenamin*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$ (?), welches Lackmuspapier bläut. 100 Vol. CH_4 + 100 Vol. N, ergaben 115,7 Vol. H, 3,4 Vol. CH_4 , während 25,9 Vol. N absorbiert wurden. In analoger Weise wurden *Äthan*, *Äthylen*, *Acetylen*, *Propylen*, *Trimethylen* und *Äthylen* allein oder zusammen mit N der elektrischen Entladung unterworfen. Vf. teilt die bei jedem KW-stoff gewonnenen Resultate mit und schließt aus den erhaltenen Resultaten folgendes: 1. Die Acetylenkohlenwasserstoffe, C_nH_{n-1} , verwandeln sich in kondensierte Polymere, ohne einen beträchtlichen Verlust an Wasserstoff zu erleiden. — 2. Die Acetylenkohlenwasserstoffe polymerisieren sich auch unter Verlust von Wasserstoff. Es entstehen Derivate der Formel $(\text{C}_n\text{H}_{n-1})_m - \text{H}_2$, wo m gleich 4 oder 5 ist. Die Zus. dieser Derivate nähert sich der prozentischen Zus. der Camphene. Zweifellos stellen sie cyclische KW-stoffe dar. — 3. Die Methankohlenwasserstoffe verlieren höchstens zwei Atome H pro Molekül unter B. von Derivaten, welche mit den aus den Äthylenkohlenwasserstoffen entstehenden Verbb. identisch zu sein scheinen. — 4. Alle untersuchten KW-stoffe fixieren N unter B. von Verbb. der *Polyaminreihe*. — 5. Diese Polyamine scheinen bei den Äthylen- u. Methankohlenwasserstoffen *Tetramine*, bei den Acetylenkohlenwasserstoffen *Diamine* zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 567—75. [21/2.*]) HESSE.

Berthelot, *Chemische Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung. Die Oxyde des Kohlenstoffs und Stickstoffs. Gasförmige Systeme.* Die Ausdehnung der vorstehenden Unterss. auf Gemenge von *Kohlenoxyd*, resp. *Kohlensäure* mit N u. H ergab folgende Resultate: 1. CO und CO_2 kondensieren sich bei Ggw. von überschüssigem H unter der Einw. der elektrischen Entladung zu *Kohlehydraten*:



Diese B. muß gleichzeitig mit den physiologischen Rkk., welche eine Kondensation von CO, u. H_2O unter B. von Kohlehydraten in den Pflanzen bewirken, und mit pyrogenen Rkk., welche zum Ausgangspunkt die B. des Restes CH_2O bei der trockenen Dest. der Formiate haben, verglichen werden. Vf. erinnert an seine früheren Unterss. über die Synthese von KW-stoffen (vgl. *Chimie organique fondée sur la synthèse* I. 13 u. 24 und *Leçons sur les méthodes générales de synthèse en Chimie organique*, Paris 1864 bei GAUTHIER-VILLARS, S. 181), bei welchen gleichfalls die B. des Restes CH_2O angenommen wurde.

2. Fehlt bei den Einw. von CO u. CO_2 auf H der letztere zum Teil, so erhält man sauerstoffreichere Prodd. — 3. Setzt man zu den Mischungen von H mit CO und CO_2 noch N, so erhält man, wenn die Oxyde des Kohlenstoffs nicht im Überschuss vorhanden sind, sehr stickstoffreiche Verbb. der Formel $(\text{COH}_2\text{N})_n$ oder $(\text{COH}_2\text{N})_n - m\text{H}_2\text{O}$. Die Formeln dieser Verbb. entsprechen den Formeln der Harn-

stoff- oder Xanthinreihe. — 4. Wenn sich im Laufe der Rk. freies H_2O bildet, welches insbesondere bei den Verss. mit CO_2 entsteht, so wird auch *Ammoniumnitrit*, das normale Prod. der Fixierung von N durch H_2O , erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 609—16. [28/2.*].)

HESSE.

Berthelot, *Chemische Einwirkungen der dunklen elektrischen Entladung. Alkohole und Äther in Gegenwart von Stickstoff*. Bei diesen Verss., welche sich auf die Gemenge von N mit *Methylalkohol, Äthylalkohol, Normalpropylalkohol, Isopropylalkohol, Allylalkohol, Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol, Glykolyäther, Pseudodithylenoxyd, (Dimethyläther), Diäthyläther* erstreckten, ergeben sich folgende Resultate: 1. Alle untersuchten Alkohole fixieren N unter B. amidartiger Kondensationsprodd. 2. Diese Fixierung des N ist bei den Fettalkoholen $C_nH_{2n+2}O$ von einem Wasserstoffverlust begleitet, welcher bei Äthyl- und Propylalkohol zwei, bei Methylalkohol ein Wasserstoffatom beträgt. Dieser Wasserstoffverlust kann mit dem Verlust der gesättigten KW-stoffe verglichen werden. Der Allylalkohol verliert nicht Wasserstoff bei der Vereinigung seiner Elemente mit N. — 3. Die Phenole fixieren unter der Einw. der dunklen elektrischen Entladung N. Die Fixierung ist je nach ihrer Konstitution u. ihrer Valenz eine verschiedene. Die Phenole verlieren hierbei keine beträchtlichen Mengen H. Besonders erwähnenswert ist diese Thatsache beim Hydrochinon, welches bei den verschiedensten Rkk. so leicht zwei Atome H verliert. 4. Ein Mol. der Alkohole der Fettreihe fixiert ein Atom N für zwei Atome abgespaltenen Wasserstoffes. Vergleicht man diese Thatsache mit der oben für Methylalkohol angegebenen Thatsache, so muß also ein Atom N von zwei Mol. Methylalkohol fixiert werden, während ungefähr ein Atom N von einem Mol. Äthyl- und Propylalkohol fixiert wird. Vom Allylalkohol, welcher fast keinen H verliert, sind drei Mol. zur Fixierung von zwei Atomen N notwendig. — Diese Beziehungen müssen mit der Fixierung des N durch KW-stoffe, aus denen die AA. entstehen, verglichen werden. Für Methan und Methylalkohol ist das Verhältnis zwischen der Zahl der C-Atome und der des N dasselbe. Für Äthan oder Äthylen ist dagegen das Verhältnis fast die Hälfte des beim Äthylalkohol beobachteten. Desgleichen bei Propylen und Propylalkohol. Ein Mol. Allylalkohol fixiert ebenfalls mehr N, als ein Mol. Allylen. Verhältnis 3:5. — 6. Was die Fixierung des N durch isomere Verbb. anbetrifft, so findet dieselbe bei Normal- und Isopropylalkohol in gleichen Verhältnissen statt, genau so beim Propylen und Trimethylen. Dagegen zeigen die drei zweiatomigen Phenole in dieser Beziehung große Verschiedenheiten auf. — 7. Augenscheinlich besteht zwischen dem Wasserstoffverlust der gesättigten KW-stoffe und Alkohole und der Fixierung der N eine Beziehung. Diese Beziehung wird vom Vf. noch weiter besprochen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 616—27. [28/2.*].)

HESSE.

Gabriel Bertrand, *Einwirkung des Weinschimmels auf den Sorbit*. Die vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 900; C. 96. I. 1201) veröffentlichten Unters., nach welchen die Umwandlung des Sorbits in *Sorbose* nur durch eine bestimmte Mikrobe erfolgt, während *Saccharomyces vini* und *Penicillium glaucum* die *Sorbose* wieder zerstören, stehen im Widerspruch mit den Verss. von MATROT (S. 203). Vf. hat daher seine Verss. wiederholt und gefunden, daß beim Einsäen von Weinschimmel, welcher von anderen Mikroorganismen vollständig frei ist, in eine Sorbitlsg., der Sorbit allmählich unter B. von CO_2 und H_2O zerstört wird, ohne daß eine Spur *Sorbose* entsteht. Vf. hat dieses Resultat seit mehreren Jahren in zahlreichen Verss., unter den verschiedensten Bedingungen und mit den verschiedensten Sorten Weinschimmel konstatiert. In keinem Falle wurde durch den Weinschimmel *Sorbose* produziert, während die vom Vf. angegebene Mikrobe schnell *Sorbose* bildete. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 653—56. [28/2.*].)

HESSE.

John J. Sudborough u. Lorenzo L. Lloyd, *Stereochemie ungesättigter Kohlenstoffverbindungen. Teil I. Esterifizierung substituierter Akrylsäuren.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 322.) Es wurden nach der früher angegebenen Methode folgende Mengen der SS. in den angegebenen Zeiten in Ester verwandelt. Meist wurde $\frac{1}{2}$ g S. mit 10 ccm einer 3%igen Lsg. von HCl in Methylalkohol gekocht. Es ist besonders angegeben, wenn die Konz. der Salzs. kleiner war.

Säure	Zeit. Minuten	Prozente Säure in Ester verwandelt
Zimmtsäure	10	90,60—91,02
Zimmtsäure (Salzsäure 1%)	30	91,28—91,96
Zimmtsäure (Salzsäure 1%)	60	99,28—99,74
Zimmtsäure	60	99,12—99,54
Allozimmtsäure	10	77,86—78,00
Allozimmtsäure (Salzsäure 1%)	30	85,73
Allozimmtsäure (Salzsäure 1%)	60	88,06
Allozimmtsäure	60	96,52—96,92
Atropasäure	10	62,50—62,52
Atropasäure (Salzsäure 1%)	30	54,62—55,23
Atropasäure (Salzsäure 1%)	60	80,54—81,16
Atropasäure	60	93,22—93,40
o-Nitrozimmtsäure	60	59,22—59,58
m-Nitrozimmtsäure	60	97,02—97,48
p-Nitrozimmtsäure	60	97,30—97,40
α -Bromzimmtsäure	60	76,06—77,06
α -Bromallozimmtsäure	60	24,52—25,09
β -Bromzimmtsäure	60	99,02—100
β -Bromzimmtsäure (Salzsäure 1%)	60	87,90—88,50
β -Bromzimmtsäure (Salzsäure 1%)	30	79,54—79,70
β -Bromallozimmtsäure	60	98,74—99,08
β -Bromallozimmtsäure (Salzsäure 1%)	60	87,22—87,56
β -Bromallozimmtsäure (1%)	30	78,26—78,46
Dichlorzimmtsäure	60	30,34—30,90
Dibromzimmtsäure, F. 139°	60	7,92— 8,19
Dibromzimmtsäure, F. 100°	60	13,13—13,38
Dijodzimmtsäure	60	1,96— 2,10
α -Cyanzimmtsäure	60	64,14—64,24
α -Cyan-o-nitrozimmtsäure	60	50,32—50,78
α -Cyan-m-nitrozimmtsäure	60	59,70—60,20
α -Phenylzimmtsäure	60	74,94—75,54
α -Phenylallozimmtsäure	60	11,22—11,88
α -Phenyl-o-nitrozimmtsäure	60	75,55—75,70
α -Phenyl-o-nitroallozimmtsäure	60	15,11—15,45
α -Phenyl-m-nitrozimmtsäure	60	72,79—73,11
α -Phenyl-m-nitroallozimmtsäure	60	13,53—14,14
α -Phenyl-p-nitrozimmtsäure	60	71,21—72,32
α -Phenyl-p-nitroallozimmtsäure	60	12,48—12,99
Triphenylakrylsäure	60	2,14— 2,37
α - β -Dijodakrylsäure	60	6,75— 7,42

Neu dargestellt oder analysiert wurden folgende Verbb.: *m*-Nitrozimmtsäure-methyläther, hellgelbe Prismen, F. 123—124°, wl. in Methyl- und Äthylalkohol, Ä. und CS₂, ll. in Chlf. und Bzl. α -Bromzimmtsäure, C₆H₅·CH: CBr·COOH, F. 131°. α -Bromallozimmtsäure, $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, glänzende Tafeln, F. 120°. β -Bromzimmtsäure, $\text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$, gut ausgebildete, würfelförmige Krystalle, F. 134—135°.

β -Bromalloximmsäure, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, F. 159°. Ihr Methyläther bildet dicke, farblose Prismen, F. 58°, wl. in Methylalkohol u. Bzl. ll. in Ä., Chlf. u. CS_2 . α -Cyanximmsäuremethyläther, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{CN})\text{COOCH}_3$, farblose Prismen, F. 89°, ll. in Chlf. und Ä., wl. in A., Bzl. und CS_2 . α -Cyan-m-nitroximmsäureäthyläther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$, F. 134°. α -Cyan-m-nitroximmsäuremethyläther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN})\text{COOCH}_3$, dünne, ll., seidenförmige Nadeln, F. 135–136°. (J. Chem. Soc. London 73. 81–96. Nottingham.) BODLÄNDER.

C. Hoitsema, *Höhere Cellulosenitrate?* Beim Nitrieren von Baumwolle erhält man Prodd., die bei Abnahme, z. B. des prozentischen C-Gehaltes, zunehmenden N-Gehalt zeigen, und dieser kann nach den bisherigen Erfahrungen bis zu einem Gehalt ansteigen, der dem einer Verb. $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{NO}_2)_2$ nahe kommt: 14,14% N. Vf. unternahm Verss., um zu erforschen, ob dies wirklich die höchste Grenze der Nitrierung sei. Der höchst nitrierte Körper gab nur einen N-Gehalt von 14,0%, der dem Trinitrat mit 14,1% N sehr nahe kommt. H. N. WARREN's Entdeckung einer Tetranitrocellulose, worüber bisher nur eine vorläufige Mitteilung vorliegt, konnte Vf. nicht bestätigen. (Z. angew. Ch. 1898. 173–74. 22. II. [Dez. 1897.] Breda. Chem. Lab. d. Milit.-Akad. HEFFELMANN.

Brissemoret, *Über die Löslichkeit des Theobromins in den wässrigen Lösungen der Salze von alkalischer Reaktion.* Natriumcarbonat, die alkal. reagierenden Diphosphate, Natriumborat l. Theobromin nicht merklich auf, wogegen die verschiedenen Alkalisilikate und die alk. Triphosphate es in Leg. bringen. Eine Trinatriumphosphatlsg. (14,8 g in 80 ccm W.) l. 3,5 g Theobromin bei 15°. Man könnte annehmen, daß es sich hier um die B. eines Doppelsalzes handle, da diese Verhältnisse etwa der Formel von 2 Mol. Trinatriumphosphat u. 1 Mol. Theobromin entsprechen. In Wirklichkeit scheint die Löslichkeit der Base in genanntem Phosphat darauf zu beruhen, daß Alkali bei der Berührung des Triphosphates mit W. in Freiheit gesetzt wird; diese Annahme findet eine Stütze darin, daß die Löslichkeit des Theobromins in den wss. Legg. des Trinatriumphosphates mit der Verd. zunimmt. So z. B. kann obige auf 250 ccm gebrachte Leg. 1,20 g Theobromin mehr l., so daß sie auf 14,8 g Triphosphat nunmehr 4,70 g der Base enthält. Dieses würde entsprechen 2 Mol. der letzteren auf 3 Mol. Na_3PO_4 . Mit anderen Worten ausgedrückt, würden 1 1/2 Mol. des Alkalis aus dem Triphosphat notwendig sein, um 1 Mol. Theobromin in Leg. zu halten, eine Gesetzmäßigkeit, die ihre Analogie in der Fähigkeit der H_3PO_4 besitzt, gegen Lackmus neutrale Rk. anzunehmen, sobald die Hälfte ihrer drei sauren Funktionen durch eine Base gesättigt ist.

Die Leg. des Theobromins in Trinatriumphosphat wird durch die schwächsten SS. zers. und auch durch sauer reagierende Salze. Dagegen ist die Leg. stabiler gegenüber der CO_2 der Luft, als diejenige der Base in Natronlauge oder Kalkwasser, und besonders dann, wenn sie einen geringen Überschuß von Na_3PO_4 enthält. Auf die Schleimhäute übt die Trinatriumphosphattheobrominleg. nicht die ätzende Einw. als die Legg. in Alkalien aus. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 178–78. 15/2.) PROSKAUER.

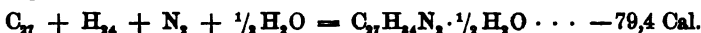
J. J. Dobbie u. Fred Marsden, *Notiz über die Darstellung und Eigenschaften von o-Chlorbrombenzol.* Das o-Chlorbrombenzol ist eine helle, strohgelbe Fl. von starkem, aromatischem Geruch, $K_{\text{P}_{100}} 204^\circ$ (korr.), erstarrt nicht bei -10° , $D_{12.5}^{25} 1,8555$, $\mu_D 1,583$. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 189. 41. [17/2.]) BODL.

H. Giran, *Über eine Verbindung des Phosphorsäureanhydrids mit Benzol.* Vf. hat untersucht, ob die Phosphors. den Sulfos. analoge Verb. liefert. In geschlossenen Röhren wurde ein Mol. P_2O_5 mit drei Mol. Benzol 4–5 Stdn. auf 110–120° erhitzt. Es entstand eine feste, rote, sehr unbeständige, an der Luft schnell zers. M., welche

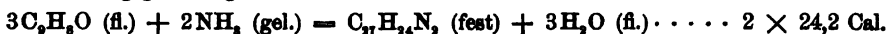
durch Einw. von H_2O in Bzl. und Phosphors. zerlegt wird. Das Ba-Salz, $C_6H_5P_3 \cdot O_{20}Ba_2$, wird durch Einw. von Ba-Äthylat in Form eines weissen, in W. l. Prod. erhalten. Die entstandene Verb. ist *Benzoltetradimetaphosphorsäure*, $C_6H_5(P_3O_5H)_4$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 592—93. [21/2.*]) HESSE.

Marcel Delépine, *Über das Hydrocinnamid*. Das bei Einw. von NH_3 auf Zimmtaldehyd entstehende Prod. hat nicht, wie PEINE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2110; C. 85. 486) annimmt, die Formel $C_{11}H_{11}N_3$, sondern das bei dieser Rk. entstehende Hydrocinnamid krystallisiert mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . Die prozentuale Zus. dieses Hydrates stimmt mit den Analysen von PEINE überein. Durch Zusatz von wss. NaOH zu dem Chlorhydrat des Hydrocinnamids entsteht auch wieder das Hydrat $C_{11}H_{11}N_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Auch die Sättigung des Base durch SS. beweist, daß die Verb. nicht die Formel $C_{11}H_{11}N_3$, sondern $C_{11}H_{11}N_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ hat. Beim Erhitzen des Hydrocinnamids im geschlossenen Kolben auf dem Wasserbade kann man auch Wasserabspaltung beobachten. Das wasserfreie Prod. hat F. ca. 131° . Verbrennungswärme des Hydrocinnamids $C_{11}H_{11}N_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O = 8962,8$ cal. pro Gramm, molekulare Verbrennungswärme: 3450,68 Cal. (konst. Volum), 3453,5 Cal. (konst. Druck).

Bildungswärme:



Bildungsleichung:



Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß das Hydrocinnamid zur Klasse der *Glyoxalidine* gehört. Es bildet auch Salze, welche den Salzen dieser Basen vollkommen analog sind. Vf. konnte ein kryst. Nitrat, Sulfat und Laktat darstellen, während Amarine mit Milchs. nur einen leicht zers. Sirup bildet. — Die *Verbindung des Hydrocinnamids mit $AgNO_3$* , von der Formel $(C_{11}H_{11}N_3)_2AgNO_3$ ist all. in Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 648—51. [28/2.*]) HESSE.

Oechaner de Coninck, *Über ein Oxyptomain*. Das vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 108. 58; C. 89. I. 197) dargestellte Pyridinptomain, $C_8H_{11}N$, geht beim Stehen mit verd. H_2O_2 -Lsg. unter Lichtabschluß in ein *Oxyptomain*, $C_8H_{11}NO$, über, welches durch mehrfaches Lösen in verd. HCl und Ausfällen mit KOH gereinigt wird. Das so erhaltene Prod. ist ein weisses, krystallinisches Pulver, F. $250-260^\circ$ (zers.), wl. in w. W., dem es eine alkal. Rk. erteilt, unl. in k. W., l. in A. u. Ä. — Chlorhydrat, $C_8H_{11}NO \cdot HCl$, weisses, kryst., etwas zerfließliches Salz, l. in W., wird durch sd. W. zers. — Chloroplatinat, $(C_8H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, orangefarbenes Krystallpulver, F. 210° , wl. in w. W., zers. durch sd. W. — Bei Erhitzen des Oxyptomains mit Zinkstaub findet Regenerierung des Ausgangsmaterials statt. — Die vorstehend beschriebene Verb. scheint das erste bekannte *Colloidon* zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 651—53. [28/2.*] Montpellier. Lab. d. Vf.'s.) HESSE.

Otto Rosenheim und **Philip Schidrowitz**, *Verbindungen des Piperidins mit Phenolen*. Die Verbb. bilden sich sehr glatt in theoretischer Ausbeute durch Vermischung der Legg. ihrer Komponenten in Ä. oder PAe. Sie sind mit Ausnahme der gelben Nitroverbb. farblos und meist in W. und organischen Fl. ll. Durch SS. und Alkalien werden sie in ihre Komponenten gespalten. An der Luft erleiden die meisten von ihnen charakteristische Farbenänderungen. Es scheint, daß die m-Stellung in den substituierten Phenolen die B. dieser Verbb. erschwert, da Resorcin, Phloroglucin und m-Nitrophenol keine krystallisierten Verbb. geben. Die Zahl der negativen Gruppen u. ihre Stellung scheint ohne erkennbaren Einfluß auf die Zahl

der aufgenommenen Piperidinmoleküle zu sein. Eine Veränderung in den Verhältnissen, in denen die Komponenten gemischt werden, übte keinen Einfluss auf die Zus. des Produktes.

Piperidinpyrokatechin, $C_6H_{11}N(C_6H_4O_2)_2$, bildet glänzende Tafeln, die sich leicht an der Luft bräunen, F. 80—81°. *Piperidinguajakol*, $C_6H_{11}N[C_6H_4(OCH_3)(OH)]_2$, glänzende, farblose Prismen, F. 79—80°; dient als Mittel gegen die Schwindsucht. *Piperidinchinol*, $C_6H_{11}N \cdot C_6H_4O_2$, farblose Nadeln, F. 102—104°, giebt an der Luft Dipiperilbenzochinon, F. 178°. Die Umwandlung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:



Piperidinpyrogallol, $C_6H_{11}N \cdot C_6H_3O_3$, bildet weiße Nadeln, die bei 110° Gas entwickeln u. sich bei 171° zersetzen. *Piperidinoanilin*, $C_6H_{11}N \cdot OH \cdot C_6H_4(OCH_3)COH$, farblose Krystalle, F. 70°. *Piperidin-p-nitrophenol*, $C_6H_{11}N \cdot C_6H_4NO_2OH$, grobe, citronengelbe Rhomboeder, F. 110°, *Piperidin-o-nitrophenol*, $C_6H_{11}N \cdot C_6H_4NO_2OH$, sternförmige Aggregate von dünnen, orangefarbenen Prismen, F. 83—84°. *Piperidin-pikrat*, $C_6H_{11}N \cdot C_6H_4(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln, F. 145°, wl. in k., ll. in h. W., schm. unter sd. W. zu einem gelben Öl. Weder α -, noch β -Naphthol geben mit Piperidin Salze; dagegen entsteht leicht das *Piperidin-1:2:4-dinitronaphthol*, $C_6H_{11}N \cdot C_{10}H_6(NO_2)_3OH$, orangefarbene Nadeln, F. 205°. Tannin giebt keine krystallisierte Verb. mit Piperidin. *Gallussäure* giebt ein Salz, das bei 206—207° schm. u. sich bei 210° zersetzt. (J. Chem. Soc. London 73. 139—44. Februar.)

BODLÄNDER.

M. C. Folières, *Über die Glycerophosphate des Chinins*. Vf. hat die beiden möglichen Chininglycerophosphate rein dargestellt. 1. Basisches Chininglycerophosphat, $C_6H_4(OH)_2OPO(OH \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 + 7H_2O$, entsteht durch Fällen der in 96% ig. A. gel. reinen Glycerinphosphorsäure (berechnete Menge) mit einer äth. Lsg. von Chinin. Weißes, leichtes Pulver, unl. in Ä., l. in 26 Tln. absolutem A., l. in warmem W. (wass. Lsg. $\frac{1}{150}$ bei 15°) und w. verd. A., l. in 28 Tln. Glycerin, F. 120—130°. — Neutrales Chininglycerophosphat, $C_6H_4(OH)_2OPO(OH)(OH \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2) + 10H_2O$, dargestellt wie oben aus 1 Mol. S. in 90% ig. A. gel. und 1 Mol. Chinin. Feuchtes, sich sehr leicht zusammenballendes Pulver. — Bei der Gehaltsbestimmung dieser Salze wird mit $\frac{1}{10}$ Normal-KOH u. Phenolphthaleïn titriert. (Bull. de Pharm. Bordeaux 1898. I. 22; Z. Österr. Apoth.-V. 36. 123—24. 20/2.)

v. SODEN.

E. Grimaux, *Über die Derivate des Cinchonins*. Das von KÖNIGS und COMSTOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1892) erhaltenen Bromprod. hat die Formel $C_6H_4BrNO_2 \cdot HBr$, F. 244—245°, läßt sich in ein bromfreies Prod. $C_6H_4(OH)NO_2 \cdot H_2O$ eine Nitrosverb. und in ein Hydrierungsprod. verwandeln, dessen Acetylverb. F. 112,5—113° hat. Letztere zeigt Ähnlichkeiten mit dem Acetylcincholepon von SKRAUP, ist aber, wie Vf. durch Vergleich mit einem SKRAUP'schen Präparat fand, von demselben verschieden. Bei der weiteren Bearbeitung dieser Prodd. kam Vf. zu denselben Resultaten, wie KÖNIGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1501. C 94. II. 213); aber auf verschiedenem Wege. Der von KÖNIGS u. COMSTOCK gewonnene bromierte Körper, das *Brommerochinenbromhydrat*, $C_6H_4BrNO_2 \cdot HBr$, entsteht, wenn das rohe Oxydationsprod. des Cinchonins oder Chinins mit Br behandelt wird, glänzende, harte Nadeln, (aus 5 Tln. sd. W.), verliert beim Behandeln mit $AgNO_3$ nur 1 Atom Br. Bei Einw. von Pikrina. oder K-Pikrat entsteht das *Pikrat des Brommerochinens*, $C_6H_4BrNO_2 \cdot C_6H_4(NO_2)_3OH$, gelbe Blättchen, F. 203—204°, wl. in k. W., l. in 80 Tln. sd. W. — Bei Zusatz von Natriumnitrit und HBr zu einer Lsg. des Brommerochinenbromhydrats in 40 Tln. H_2O entsteht das *Nitrosoderivat*, $C_6H_4BrNO_2 \cdot NO$, F. 87,5—88°. — Beim Erhitzen mit konz. KOH-Lsg. auf dem Wasserbad wird das Brommerochinenbromhydrat gel., dabei entsteht eine Doppel-Verb. der Formel $C_6H_4BrNO_2 \cdot KBr$.

Acetylmerochinen, $C_9H_{14}NO_3 \cdot C_2H_5O$. Bei 24-stündigem Erhitzen von 5 g Brommerochinenbromhydrat mit 100 ccm H_2O und 2 g Zinkstaub, Eliminieren des Zn u. des HBr entsteht eine gummiartige M.: unreines Merochinen. Dasselbe giebt beim Acetylieren des Acetylmerochinens, F. 112,5°. — **Oxymerochinen**, $C_9H_{16}NO_3 \cdot H_2O$, entsteht beim Behandeln von Brommerochinenbromhydrat mit Silberoxydhydrat, weiße Krystalle (durch Lösen des erst gummiartigen Prod. in 5 ccm Methylalkohol und Zusatz von 80 ccm Ä.), welche sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm., unl. in Ä und Chlf., ll. in W., A., Methylalkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 575—78 [21/2.*].) HESSE.

H. Schjerner, *Weitere Beiträge zur Chemie der Proteinfällungen*. Die Beobachtung, daß aus Proteinlsgg. z. B. durch Magnesiumsulfat u. Zinksulfat die gleiche Quantität Stickstoff ausgefällt wird, deutet darauf hin, daß die durch eine bestimmte Reihe gleichartiger Salze analoger Metalle ausgefallenen Proteine bestimmte Individuen sind. Um die Wahrheit dieser Annahme zu bestätigen, unternimmt nun Vf. eine Reihe von Versuchen, und zwar mit Salzen folgender Gruppen von analogen Metallen: 1. Zinn u. Blei; 2. Eisen, Mangan und Chrom; 3. Magnesium und Zink. Die Vers., welche im Original tabellarisch zusammengestellt sind, scheinen für die Richtigkeit der oben erwähnten Annahme zu sprechen. Im allgemeinen besitzt für dasselbe Metall das Acetat größeres Fällungsvermögen als das Sulfat, letzteres ein größeres Fällungsvermögen als das Chlorid. Weder die leichten Metalle, noch die Edelmetalle eignen sich für Proteinfällungen. Quecksilber, welches zwischen edlen und unedlen Metallen steht, fällt als Chlorid alle Proteine bis auf die Propeptone, als Acetat alle Proteine, aber auch andere Stickstoffverb. Die Sulfate u. Chloride der übrigen Metalle fällen nur die wirklichen Albumine, die Acetate der Magnesiumgruppe ebenfalls, die Acetate des Bleies und seiner Analogen alle Proteine, bis auf die Propeptone, die Acetate von Fe_2O_3 und Mn_2O_3 alle Proteine bis auf die wirklichen Peptone. Uranacetat u. Phosphorwolframs. fällen alle Proteinstoffe. (Z. anal. Ch. 37. 73—87. Kopenhagen.) POSNER.

Duyk, *Über ätherische Öle in chemischer und industrieller Beziehung*. (Schluß von S. 513.) **Thymianöl**. Der französische Thymian (*Thymus vulgaris*) enthält 2 bis 2,5% äth. Öl. Das Rohöl ist rötlich, das rektifizierte farblos. Letzteres hat folgende Eigenschaften: D. 0,890, Refraktion $[n]_D = 1,483$, Drehungsvermögen $+10$ — 12° , Kp. 155—165°; es destillieren nach einander KW-stoffe, wie Cymen, Thymenten, dann Phenole, Thymol. Carvacrol, kleine Mengen von Borneol und Linalol. — Zur Gewinnung des Thymols behandelt man das Thymianöl mit konz. Natronlauge; das gel. Thymat wird von den anderen Subst. geschieden und durch S. zers. Das Thymol trocknet man über calcinierter Soda. Vf. beschreibt auch die synthetische Darst., chem. u. physikal. Eigenschaften. Das Thymianöl des Handels ist fast immer seines Thymolgehaltes beraubt; indessen muß eine gute Ware 20 Gewichtsprocente Thymol enthalten. Terpentinöl, das man ihm zusetzt, läßt sich polarimetrisch entdecken. — **Terpentinöl**. Es existieren drei Sorten, französisches, englisches oder amerikanisches, russisches oder schwedisches, jede derselben hat besondere physikalische Eigenschaften:

	Abstammung	Zus.	Drehung
Französ. (links)	Pin. maritima pinaster	Terebentin links oder Pinen	$[\alpha]_D -60^\circ$
Engl. od. amerik. (rechts)	Pin. austral.	Australen oder Pinen (rechts)	„ $+14,55^\circ$
Russ. od. schwed. (rechts)	Pin. sylvestr. (Pin. Ledeburii)	Sylvestren u. Pinen (rechts)	„ $+32^\circ$

	D.	Kp.
Französisches	0,864—0,866	156—163°
Englisches oder amerikanisches	0,864 bei 20°	156—161°
Russisches oder schwedisches	0,860 bei 20°	161—180°.

Das officinelle Öl (französ.) ist selten verfälscht. Im reinen Zustande fluoresziert es nicht blau (Petroleum.) — *Wachholderöl*, aus *Juniperus commun.*, l. in 10 Tln. 80% igem A., besteht fast ausschließlich aus Pinen u. Cadinen, ein Sesquiterpen. — *Sabinaöl*, aus *Juniperus sabina*, enthält Pinen u. Cadinen, D. 0,91—0,94, l. in 90% ig. A., $[\alpha]_D^{20} = 40-50^\circ$. — *Rosmarinöl*, aus *Rosmarinus off.*; am geschätztesten ist dasjenige aus Südfrankreich, farblose Fl., die sich an der Luft schnell oxydiert, D. 0,880 bis 0,920, Kp. 150—168°, enthält nach BRUYLANTS große Mengen Pinen, ein Gemenge von Links- und Rechtsampher u. kleine Mengen Borneol. Wird häufig mit Terpentin gefälscht mitunter auch mit Petroleum. Diese Verfälschungen sind leicht nachzuweisen. — *Cedernöl*, von *Juniperus virginiana*, gelbliche Fl., $D^{14,5}_D = 0,984$, Kp. unter 280°, die Destillate bestehen zum größten Teil aus Cedren. Die bis 295° übergelenden Fraktionen enthalten eine alkoholartige Verb., die noch wenig studiert ist, aber mit dem Santalol identisch zu sein scheint. Dieses Stearopten ist nicht in den Blättern der Ceder nachgewiesen worden. Nach SCHIMMEL besitzt frisches Cedernöl einen Brechungsindex $\frac{n}{D} = 1,50567$ bei 17°, das eingedickte = 1,51682. Es wird als Zusatz zum Santalöl oder als Surrogat desselben oft benutzt. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 190—94. 15/2.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

E. Schulze, *Über die Verbreitung des Glutamins in den Pflanzen*. Vf. bringt einen Nachtrag zu seiner früheren Mitteilung (Landw. Ver.-Stat. 48. 33; C. 97. I. 105). Er fand das Glutamin weiter in folgenden Gewächsen: *Lepidium sativum* (Gartenkresse); *Raphanus sativus* var. *radicula* (Radieschen); *Camelina sativa* (Leindotter); *Spergula arvensis* (Spörgel); *Spinacia glabra* (Spinat); *Picea excelsa* (Rotanne). Vf. hat nunmehr aus 22 verschiedenen Pflanzen, welche 10 Familien angehören, Glutamin dargestellt. — Wie es Pflanzenfamilien giebt, deren Glieder während der Keimung vorzugsweise Asparagin anhäufen, wie die Papilionaceen u. Gramineen, so sammelt sich bei anderen Glutamin an (Cruciferen). Bei letzteren sind häufig auch Wurzeln und Knollen relativ reich an Glutamin. (Landw. Ver.-Stat. 49. 442 bis 446. Zürich. Agrikult.-chem. Lab. d. Polytechn.) HAEFCKE.

Edmund C. Shorey, *Nachträgliche Bemerkungen über das Amid des Zuckerrohres*. Vf. bringt einige Richtigstellungen zu der früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 881; C. 98. I. 61) veröffentlichten Arbeit. Entgegen den früheren Angaben verlieren die fein gepulverten Krystalle bei 105—110° 10,72% W., was bei Annahme der Formel $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ einem halben Mol. Krystallw. entspricht. Die Stickstoffbestimmungen waren mit einem bei 110° getrockneten Prod. gemacht. Im Filtrat vom Quecksilbersulfid wurde zuweilen Leucin nachgewiesen. Da Leucin durch Merkurinitrat nicht gefällt wird, so ist in letzterem wahrscheinlich Merkuronitrat vorhanden gewesen. Vf. weist schließlich noch zweifellos nach, daß das Amid des Zuckerrohres wirklich *Glykokoll* ist, indem er dasselbe in wss. alkoh. Lsg. mit Benzoylchlorid schüttelt, die Lsg. mit HCl sauer macht, die ausfallenden SS. durch PAe trennt und die eine derselben als Hippursäure durch Stickstoffbestimmung und andere Proben identifiziert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 133—37. Februar. [8/1.] Lab. of Kohala SUGAR Co. Kohala. Hawaii.) POSNER.

Fausto Sestini und Ghero. Catani, Über die chemische Zusammensetzung des Hanfes. Vf. untersuchten auf das sorgfältigste gesammelte Hanfpflanzen im Naturzustand, gebrochen und gebeizt. Die in mehreren Tabellen zusammengestellten Resultate der vollständigen Analysen veranlassen die Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Dafs die Zurückgabe von fruchtbringendem Stoffe an das Hanf land bei jeder Normalernte von 100 Zentnern Stengel im Naturzustande (d. h. wenn nicht auf dem Felde gebrochen) 102,9 kg N; 37,9 kg P_2O_5 ; 160,0 kg K_2O enthält, dafs mithin die erforderliche Wiedererstattung bedeutend geringer ist, als sie sich aus früheren Analysen ergeben hat. Infolgedessen wird die Hanfkultur durch kleinere Ausgaben für Dünger höher belastet, als man bisher angenommen hat. — 2. Daraus ergibt sich sehr deutlich die grofse Wichtigkeit des Brechens der Hanfstengel auf dem Felde selbst, auf welchem die Pflanze gewachsen ist. Sobald der Hanf entfernt ist, empfiehlt es sich, die Erde aufzugraben und in dieselbe die an N, K_2O u. P_2O_5 so reichen Hanfabfälle einzubetten. (Landw. Ver.-Stat. 49. 447—60. Pisa.) HAEFCKE.

W. Kinzel, Über die Einwirkung des Formaldehyds auf die Keimkraft. Vf. stellte eine Reihe von Vers. an, um die Brauchbarkeit des Formaldehyds als Abtötungsmittel von Brandpilzsporen im Saatgetreide festzustellen. Die Vers. erstreckten sich auf Roggen, Weizen, Hafer, Gerste, Klee, Lupine und Erbse, sowie auf *Ustilago segetum* Bull. von grünem Hafer, von halbreifem Hafer und von reifem Hafer. Es ergab sich im grofsen und ganzen, dafs der praktischen Verwendung von einer 0,1%igen Formaldehydsg. zur Abtötung der Brandpilzsporen im Saatgetreide bei einstündiger Einw. nichts entgegenstehen würde. Eine solche 0,1%ige Lsg. zeigte nach 10 Tagen noch volle Wirksamkeit. (Landw. Ver.-Stat. 49. 461—66. Dahme. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

J. Grüss, Die Rohrzuckerbildung aus Dextrose in der Zelle. Vorläufige Mitteilung. Gerstenembryonen, die auf Dextroselsgg. gezogen wurden, bildeten Rohrzucker, der durch Polarisation und Reduktion nach Inversion bestimmt wurde. Ferner wird aus Rohrzucker Stärke- und Cellulose gebildet. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 16. 17—20. 23/2. [29/1.]) SIEGFRIED.

J. Grüss, Über Zucker- und Stärkebildung in Gerste und Malz. III. Der Rohrzucker in der Aleuronschicht. (Wchschr. Brauerei 14. 321. 409. 487; C. 97. II. 363. 665. 903). Wie Vf. im II. Teile dieser Abhandlung mitteilte, kann man den Rohrzucker in der Aleuronschicht eines gekeimten Kornes dadurch nachweisen, dafs man Stücke derselben mit einigen Tropfen einer 20-fach verd. Salzs. befeuchtet und diese nach 5—6 Stunden mittels eines trockenen Luftstromes verjagt; werden die so behandelten Stücke in h. FEHLING'sche Lsg. gebracht, so treten in ihnen Cu_2O -Körnchen auf. Da aber bei weiteren Unterss. sich zeigte, dafs diese Behandlung die Membranen der Aleuronzellen angreift, u. daher die Reduktion der FEHLING'sche Lsg. zu falschen Schlüssen führen kann, so konstatierte Vf., bei welchem Verdünnungsgrad der S. zwar der Rohrzucker gespalten wird, aber die Membranen nicht angegriffen werden. Dies erfolgte erst bei Anwendung einer 100-fach verd. Salzs. Demgemäfs wurde die Untera. nach dieser Richtung hin modifiziert und zugleich der Nachweis mittels Invertin versucht. Es zeigte sich dabei, dafs in der Aleuronschicht eines ungekeimten Kornes sich kein Rohrzucker mikrochemisch nachweisen läfst, dafs dies aber in der Aleuronschicht eines gekeimten Kornes gelingt, oder genauer eine Subst. darin vorhanden ist, welche in A. l. u. durch Salzs. u. Invertin gespalten werden kann. Die Spaltungsprodd. reduzieren FEHLING'sche Lsg. Der Rohrzuckergehalt der Aleuronschicht eines gekeimten Kornes ist gröfser, als derjenige der Stärke führenden Endospermzellen. Während der Keimung ist direkt reduzierender Zucker nur in den Kleberzellen, welche unter der Furche des Kornes liegen, bemerkbar. In den der Aleuron-

schicht anliegenden Stärke, führenden Endospermzellen ist kein oder wenig reduzierender Zucker vorhanden, im letzteren Falle jedenfalls merklich weniger, als in den im Inneren des Endosperms gelegenen Zellen. Der Rohrzuckergehalt steigt nach BROWN und MORRIS im ganzen Endosperm während der Keimung an.

Die entweder ganz ausbleibende oder schwächer auftretende Reduktion der Subaleuronzellen macht es wahrscheinlich, daß hier der entstehende direkt reduzierende Zucker entweder an Ort u. Stelle gleich in Rohrzucker übergeht und dann von den Aleuronzellen aufgenommen wird, oder aber, wenn jener in größeren Mengen auftritt, und seine B. die Reversion übersteigt, beim Eintritt in die Aleuronzelle diese Umwandlung erfährt.

Vf. verfolgt dann weiter die Fragen über die Zuckerarten im ungekeimten und die Verteilung derselben im gekeimten Gerstenkorn, die Vorgänge in den Keimungsstadien u. das Verhalten des wachsenden Kernes bei starker Abkühlung. Die Vers. bestätigen im allgemeinen die Angaben DELBRÜCK's (Wchschr. Brauerei 8. 805), wonach durch den Wachstumsprozeß selbst die Zuckerbildung gefördert wird, aber das kalt gehaltene und stark gelüftete Malz keinen höheren, sondern einen niedrigeren Zuckergehalt, als das wärmer geführte aufweist. (Wchschr. Brauerei 15. 81—84. 18/2.)

PROSKAUER.

J. H. Coste und E. J. Parry, *Klaufenfett*. Es wurden zwei Proben Klaufenfett von den Vff. selbst durch Auskochen der Füße von Rindern dargestellt u. zusammen mit einigen Handelsproben analysiert. Es ergaben sich folgende Zahlen: $D_{15.5}^{15.5}$. 0,9169—0,9174, Temperatursteigerung mit 1 Vol. Schwefels. 56—58° C., Ausflusgeschwindigkeit aus REDWOOD's Viskosimeter bei 140° F. 70 Sekunden, bei 200° F. 43 Sekunden, Jodzahl nach HÜBL 71,1—72,4, Verseifungszahl 19,55—19,74, freie S. als Ölsäure 0,37, unl. Fettss. 95,3—95,5. Die Fettss. aus dem Klaufenfett ergaben folgende Werte: D_{100}^{100} . 0,8742—0,8800, Jodabsorption 74,5—75,8, Ätzkali für die Neutralisation 20,06—20,12%, mittleres Äquivalentgewicht 279—280, E. 26,1°, F. 28,5 bis 29,2°. Die Fettss. waren weiß, krystallinisch u. fast geruchlos. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 4—6. 31/1. [3/1.*] London Section.)

BODLÄNDER.

Blumenthal, *Neue Eiweißkörper aus tierischen Organen sind die Nuklealbumine* der Thyreoides, der Milz und der Hirnsubstanz. Dieselben liefern bei ihrer Zers. Kohlehydrate. — Durch Kochen mit W. werden aus Thyreoides und Milz geringe, aus Hirnsubstanz reichlichere Mengen von phosphorreichen, mit Essigs. fällbaren Körpern gewonnen, welche mit sd. 2%, ig. HCl Xanthinbasen u. Pentosen abspalten. Die Rückstände obiger mit sd. W. behandelten Organe geben beim Kochen mit konz. HCl und Phloroglucin reichlich Furfurol, was auf die Ggw. von Pentosen abspaltenden Substanzen schließen läßt. Letzteres konnte für Thyreoides, Thymus u. Hirnsubstanz auch bestätigt werden. (Dtsch. Med. Ztg. 1898. 6; Pharm. Ztg. 43. 99. 9/2.)

V. SODEN.

Edmund C. Shorey, *Die Lecithine des Zuckerrohres*. Hat man in einer Melasse von Zuckerrohr die Albuminoide mit Kupferhydroxyd gefällt, so erhält man im Filtrat von diesem Nd. eine flockige, schokoladenbraune Fällung mit phosphorwolframsaurem Natron, die stickstoffhaltig ist. Aus dieser Fällung kann man einen Körper isolieren, der alle Eigenschaften der Lecithine zeigt. Das so erhaltene Lecithin giebt mit Bariumhydroxyd Betain und Cholin u. mehrere Fettss. Freies Betain u. Cholin kommen im Zuckerrohr nicht vor. Der mit Phosphorwolframs. erhaltene Nd. enthält jedoch noch andere stickstoffhaltige Substanzen. Die Lecithine sind infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit von Interesse für die Zuckerfabrikation, weil sich aus denselben Schmier in den Evaporatoren ausscheiden, welche die Wirksamkeit der letzteren beeinträchtigen. Diese Zers. findet in sd. neutralen Lsgg. langsam, in alkal. Lsg. sehr schnell statt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 113—18. Februar. [23/11. 97.]) POENKE.

L. Jolly, Untersuchungen über den organischen Phosphor. Zur Best. des organischen Phosphors in tierischen und pflanzlichen Geweben teilt Vf. die homogene Substanz in zwei gleiche Teile, trocknet und verascht den einen Teil, ohne bis zum vollständigen Verschwinden der Kohle zu gehen. Die letztere wird gepulvert, mit sd. verd. HCl extrahiert und die Phosphors. als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt, der Nd. gel. und die Phosphors. mittels Uranlag. bestimmt. — Der zweite Tl. wird mit einem großen Überschuss HNO_3 in der Wärme bis zur vollständigen Entfärbung der M. oxydiert, indem gegen das Ende einige Gramme KNO_3 zugesetzt werden. Die getrocknete und calcinierte M. wird in der oben beschriebenen Weise behandelt. Die Differenz zwischen den beiden Werten der gefundenen Phosphors. gestattet die Best. des organisch gebundenen Phosphors. — Beim Calcinieren der Mineralphosphate in Ggw. von Kohle geht ein Teil der Phosphorsäure verloren. Vf. teilt einige Versuche mit, aus denen hervorgeht, daß die zu untersuchenden Substanzen in Ggw. von überschüssigem kaustischen Alkali calciniert werden müssen. — Bei Anwendung des obigen Verf. unter Zusatz von NaOH beim Calcinieren auf Hirn und Muskelfleisch vom Hammel ergab sich das Resultat, daß organischer Phosphor in denselben nicht vorkommt. — Das Hammelhirn ist doppelt so reich an Phosphors. als das Muskelfleisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences. 126. 531—33. [14/2.*].) HESSE.

J. C. Dunlop, D. Noël Paton, R. Stockmann und J. Maccadam, Über den Einfluss der Muskelarbeit, des Schwitzens und der Massage auf den Stoffwechsel. Die Verss. am Menschen zeigen, daß die excessive Muskelarbeit, die teils auf dem Fahrrad, teils durch Fußmärsche geleistet wurde, den Eiweißzerfall steigerte, indem der Harnstickstoff und parallel mit diesem der Schwefel des Harnes vermehrt wurden. Nicht vermehrt waren die Harns., der Extraktivstickstoff und der Phosphor des Harnes, woraus Vf. schließen, daß das zerfallene Eiweiß aus nucleinarmem Gewebe stammt. Nur beim Hungern des arbeitenden Individuums ist der Phosphor des Harnes vermehrt. — Schwitzen und Massage übten keinen wesentlichen Einfluss auf den Stoffwechsel. Im ersten Falle waren die Mengen des W., der Chloride u. des Natriums des Harnes etwas herabgesetzt, im letzteren Falle die des W. u. des Phosphors etwas vermehrt. (Journ. of Physiol. 22. 67; Centr.-Bl. f. Physiol. 11. 818—19. 5/3. Ref. J. STARKE.) SIEGFRIED.

A. Loewy und Paul Friedr. Richter, Zur Biologie der Leukocyten. Wenn das Auftreten von Albumosen in leukämischem Blute eine Folge des Mehrzerfalles von Leukocyten ist, so war die Möglichkeit vorhanden, auch bei künstlich erzeugtem Mehrzerfall von Leukocyten Albumosen nachweisen zu können. Im normalen Blute waren keine Albumosen nachweisbar. Verss. an Kaninchen, bei denen durch intravenöse Injektion von Nuclein, Pilocarpin und Spermin Veränderungen des Leukocytengehaltes des Blutes hervorgerufen wurden, ergaben, daß in allen Fällen, vor allem nach Injektion von Nuclein, albumoseartiger Körper nachzuweisen sind. — Durch die Injektion von Nuclein wurde die glykolytische Kraft des Blutes vermindert. (VIRCHOW's Arch. 151. 220—59. III. med. Klink von SENATOR.) SIEGFRIED.

Immanuel Munk, Über den Einfluss der einmaligen und fraktionierten Nahrungsaufnahme auf den Eiweißverbrauch. KRUMMACHEE (Z. Biolog. 35. 481; C. 98. I. 467) ist in bezug auf den Einfluss der einmaligen und fraktionierten Aufnahme auf den Eiweißverbrauch zu anderen Resultaten, als Vf. (PFLÜGER's Arch. 58. 354; C. 94. I. 777) gelangt. Vf. zeigt, daß die Berechnung KRUMMACHEE's nicht einwandfrei ist, und somit die Verss. nicht beweiskräftig sind. (Centr.-Bl. f. Physiol. 11. 729—32. 5/2. [Januar.] Berlin.) SIEGFRIED.

Ferd. Klug, Über Gasentwicklung bei Pankreasverdauung. Bei der Selbstverdauung von Rinderpankreas unter Zusatz reichlicher Mengen Thymols wurde die B.

von Kohlens. beobachtet, während sich aus Stärke und Fibrin keine Kohlens. bildete. Die Kohlens. entsteht aus Fetten der Drüse u. zwar auch bei Anschluss von Sauerstoff, also durch Abspaltung und nicht durch Oxydation. Nicht jede Rinderpankreas besaß diese Wirkung auf Fette, bei welcher in mehreren auch Wasserstoff gebildet wurde, während Methan niemals nachweisbar war. Diese Wirkung auf Fette ist jedenfalls eine Enzymwirkung; nur ganz frische Drüsen äuferten dieselbe. (PFLÜGER's Arch. 70. 329—45. 10/2. Budapest. Physiol. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

Siegfried Rosenberg, *Über den Einfluss des Pankreas auf die Resorption der Nahrung*. Nach Ausschaltung der Pankreasdrüse enthielt der Harn der Versuchstiere (Hunde) weder Traubenzucker, noch Pentosen. Die Mengen der Ätherschwefels. waren vermindert, da infolge der Häufung der Kotentleerungen intensivere Darmfäulnis ausgeschlossen war. In bezug auf die Resorption der Nahrungsmittel war die Anwesenheit des Pankreas von großem Einfluß, und zwar wurden wesentliche Unterschiede beobachtet, wenn die Drüse ganz oder teilweise entfernt wurde, oder wenn ihre langsame Degeneration bewirkt wurde. Im letzteren Falle blieb die Fett- und Kohlehydratresorption eine Zeitlang noch normal, während nur die Stickstoffausscheidung gestört war. Die Fettspealtung geschieht vorwiegend durch die Wirkung von Bakterien u. hängt deshalb von der Dauer des Verweilens der Stoffe im Darmtractus ab. (PFLÜGER's Arch. 70. 371—449. 18/2. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. kgl. landw. Hochschule.) SIEGFRIED.

W. Knöpfelmacher, *Untersuchungen über das Fett im Säuglingsalter und über das Fettsclerem*. Als Ölsäuregehalt des Fettes der Neugeborenen wird nach der HÜBL'schen Jodzahl 43,3%, also wesentlich weniger als von LANGER (67,25%) gefunden. Dieser Ölsäuregehalt nimmt mit dem Wachstum des Säuglings allmählich zu und erreicht bei dem zwölf Monate alten Kinde den bei Erwachsenen gefundenen Wert von 65%. Das Fett eines abgemagerten Kindes enthielt weniger Öl. als das Fett eines gut genährten Kindes. An verschiedenen Körperstellen wurde ein verschiedener Ölsäuregehalt gefunden, so enthielt das Fett der Fersenhaut 66,66—67,28%, das Brust- u. Rückenhautfett 43,65—44,49%. (Jahrb. f. Kinderheilk. 45. 177; Centr.-Bl. f. Physiol. 11. 764. 19/2. Ref. A. AUERBACH.) SIEGFRIED.

Oswaldo Polimanti, *Über die Bildung von Fett im Organismus nach Phosphorvergiftung*. LEO (Ztschr. physiol. Ch. 9. 469) hat die Frage, ob Fett aus Eiweiß entstehen kann, durch Verss. an Meerschweinchen, Ratten und Fröschen, die er mit Phosphor vergiftete, zu beantworten gesucht, indem er den Fettgehalt dieser mit dem normaler Tiere verglich. Aus seinen Versuchsergebnissen zieht LEO den Schluf, daß unter dem Einflusse des Phosphors eine Neubildung von Fett stattfindet. Da nicht sicher ist, daß die mit Phosphor vergifteten Tiere vor der Vergiftung denselben Fettgehalt besaßen haben wie die Normaltiere, kann nur eine große Anzahl von Verss. entscheiden, weshalb Vf. neue angestellt hat. Er hat bei Fröschen die Geschlechtsdrüsen und die sogenannten Fettkörper vor Beginn des eigentlichen Vers. entfernt, weil diese die größten und dabei auch individuellen Schwankungen am meisten ausgesetzten Fettmengen beherbergen. Bei zwölf Männchen wurden in dem Fettkörper und dem Hodenpaare 91,12%, bei zwölf Weibchen in den Fettkörpern u. Eierstöcken im Mittel 40,64% Fett gefunden. Die so operativ entfernten Fettmengen betrugen bei den männlichen Tieren 37,3%, bei den weiblichen 74,5% des Gesamtfettes. Nach der Phosphorvergiftung enthielten die Tiere regelmäßig mehr Fett als die Kontrolltiere, so daß auch diese Verss. lehren, daß unter der Einw. des Phosphors eine Neub. von Fett aus Eiweiß stattfindet. Gleichzeitig mit der Verfettung wächst auch bedeutend der Wassergehalt der Organe. Bei diesen durch die Phosphorvergiftung

bewirkten Veränderungen der Organe ist das Zentralnervensystem nicht beteiligt. (PFLÜGER's Arch. 70. 349—65. 10/2. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landw. Hochschule.)
SIEGFRIED.

E. von Cyon, Jodothyrim und Atropin. Vorläufige Mitteilung. Verss. an thyre-odektomierten und normalen Kaninchen haben ergeben, daß durch Jodothyrim die durch Atropin erloschene Erregbarkeit der Endapp. der Vagi sofort wiederhergestellt wird. Damit stimmt die Beobachtung von KRONECKER überein, daß bei den Berner Kaninchen die Vaguslähmung durch Atropin eine dauernde ist, während sonst die lähmende Wirkung des Atropins auf dem Vagus nach 20—30 Minuten von selbst verschwindet. Die Berner Kaninchen leiden fast durchgängig an strumösen Krankheiten. (PFLÜGER's Arch. 70. 511—12. 18/2.)
SIEGFRIED.

Schumburg, Über den Einfluss des Zuckers auf die Leistungsfähigkeit der Muskeln. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1898. 110—29. Februar; C. 97. I. 247.)
SIEGFRIED.

F. W. Tunnicliffe, Notiz über die physiologische Wirkung des Piperidinguajakolats. Das von ROSENHEIM u. SCHIDROWITZ dargestellte Salz ist ohne reizende Wirkung und hat die spezifische Wirkung des Piperidins als Gefäße- und Nerven-tonicum. Letztere Wirkung teilt es mit dem von LIEBREICH empfohlenen Cantharidin. Da es außerdem die antiseptische Wirkung des Guajakols besitzt u. ll. ist, ist es als Mittel gegen die Schwindsucht zu empfehlen u. hat sich auch schon in einigen Fällen bewährt. (J. Chem. Soc. London 73. 145. St. Bartholomew's Hospital.)
BODL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Strauss und K. Stargardt, Zur Beurteilung der Wirkung der Takadiastase. Die Verss. wurden aus therapeutischen Rücksichten angestellt, bei bestehender Hyperacidität, bezw. Hypersekretion des Magens eine Verbesserung der Bedingungen für die Amylyse herbeizuführen. Hierbei kann jedes Ferment eine Rolle spielen, welches das Ptyalin an Widerstandsfähigkeit gegen die Magensalzs. übertrifft. Daraufhin wurde die Takadiastase geprüft. Dieselbe büßte ihre Wirksamkeit bei Aciditäten über 0,11% ein; in Magensäften mit freier Salzs. von 0,11% entfaltete sie nur eine ganz geringfügige Wirkung, welche bei Aciditäten von 0,139% völlig aufhörte. Die Widerstandsfähigkeit des Takaenzym gegen Salzs., sei es, daß diese in wss. Leg. oder in der Form zur Wirkung kommt, wie sie in Magensäften vorhanden ist, verhielt sich nur um wenig grösser, als diejenige des Speichels. Ein Einfluß der Takadiastase auf die Amylyse (an Magensäften geprüft) war bei Aciditätswerten von 0,117% und darüber so gut, wie gar nicht zu erkennen. Ferner zeigte das Enzym nach einstündigem Kontakt mit Salzsäurelegg. oder Magensäften, deren Acidität 0,11% überstieg, absolut keine saccharifizierende Kraft mehr, so daß von einer Nachwirkung im Darm keine Rede sein kann, wenn sie in ein neutrales Medium gelangt. Eine Steigerung der Enzymmenge, bezw. das Zusammenwirken zweier gleichsinnig wirkender Enzyme lieferte einen grösseren Nutzeffekt, als eine bestimmte Fermentmenge unter sonst gleichen Bedingungen. Aus diesen Resultaten ziehen Vf. ihre klinisch-therapeutischen Schlüsse für die Anwendung der Takadiastase. (Therap. Monatsh. 12. 65—72. III. Med. Klin. Univ. Berlin.)
PROSKAUER.

Julius Stoklassa, Biologische Studien über „Alinit“ (vgl. STUTZER u. HARTLEB, S. 748.) Nach genauer Prüfung der kulturellen und morphologischen Eigenschaften des Bact. Ellenbachii α , welches nach dem Darsteller des Alinit das wirksame Prinzip dieses Düngemittels sein soll, kommt Vf. zu dem Schlusse, daß es sich hier um den Bact. megatherium handelt. Die Identität desselben mit dem Bact. Ellenbachii

ging namentlich aus einem direktem Vergleich beider in Reinkulturen hervor. Demnach ist das von den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. unter der Bezeichnung „Alinit“ in den Handel gebrachte „Düngemittel für Getreidearten“ nichts anderes, als eine mit einem indifferenten Konstituens eingetrocknete, sporifizierte Kultur des *Bac. megatherium* de Bary. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 39—41. 78—86. 119—30. KRAL's bakter. Lab. Prag.) PROSKAUER.

H. Henrici, *Beitrag zur Bakterienflora des Käses*. In den verschiedenen Käsesorten ist eine sehr große Anzahl verschiedener Bakterienarten vorhanden. Neben den Bakterien kommen in wechselnder Menge je nach der Käsesorte auch Hefearten und Schimmelpilze vor, in manchen Sorten in so überwiegender Menge, daß die Spaltpilze dagegen vollkommen zurücktreten. Der sogen. Schweizerkäse ist reich an Bakterien und arm an Hefen, die amerikanischen Sorten dagegen reich an Hefen u. arm an Bakterien. Gar keine Hefearten enthielten Gouda-, Port-du-Salut-, Cantal-, Limburger- und Münsterkäse. Obligat anaerobe Bakterien wurden in keiner Sorte aufgefunden. Da der reife Käse bezüglich der Bakterienflora sehr verschieden ist, so liegt die Annahme vor, daß der Reifungsprozeß entweder durch verschiedene Arten bedingt wird, oder daß die denselben bedingenden Arten im reifen Käse bereits abgestorben sind. Als wahrscheinlich bei dem Reifungsprozeß der Käse beteiligt, bezeichnet Vf. folgende Arten: *Bac. vesiculiformans*, *Bac. odoratus*, *Bac. vesiculosus*, *Bact. tomentosum*, *Bact. filiforme*, *Micr. Iris*, *Micr. grossus*, *Micr. odoratus*, *Micr. odoratus*, *Micr. lacteus*, *Micr. albescentis*, *Micr. olens*, *Sarc. nivea*, *Sarc. aurea*, *Sarc. olens*, weil die Kulturen derselben einen eigentümlichen Käsegeruch besitzen. Der Lochungsprozeß der Käse wird nicht ausschließlich durch den *Bac. diatrypeticus casei* BAUMANN veranlaßt, sondern es sind daran jedenfalls verschiedene Mikroorganismen beteiligt. (Arb. a. d. bakter. Inst. d. techn. Hochsch. Karlsruhe 1; Milch-Ztg. 27. 119—20. 19/2.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Henri Lasne, *Über natürliche und technische Phosphate*. Vf. verteidigt sein Verf. zur F-Bestimmung in Phosphaten gegenüber zahlreichen Einwänden GOUTAL's, der CARNOT's Methode den Vorzug giebt. Vergleichende Unterss. nach beiden Verff. will Vf. später veröffentlichen. (Ann. Chim. anal. appl. 34. 6—9. 15/1.) HEFELMANN.

Henri Lasne, *Über natürliche und technische Phosphate*. (Forts. v. vor. Ref.) Die natürlichen Phosphate lassen sich in fünf Gruppen bringen: 1. Kryst. Phosphate, wohl definierte Fluorphosphate, in denen Fl mehr oder weniger durch Cl ersetzt ist. Dieselben sind selten und spielen keine wirtschaftliche Rolle. — 2. Sedimentäre Phosphate. Nach Unterss. Vf.'s sind diese als definierte Phosphate anzusprechen; auch CARNOT's Analysen sprechen in der Mehrzahl für diese Annahme. Es sind Fluorphosphate, welche mit verschiedenen anderen Materialien gemengt auftreten, aber nur ausnahmsweise mit CaF_2 vermischt vorkommen. Vf. führt zwei vollständige Analysen an: I. Liasphosphat von Semur; II. Eocänphosphat von Tocqueville (Algier):

	Unl. Rückstand (SiO_2 , Al_2O_3 + Fe_2O_3)	Glühverlust W. u. Organ.
I.	9,73	3,09
II.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \\ \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right. \begin{array}{l} 8,04 \\ 0,81 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{W.} \\ \text{Organ.} \end{array} \right. \begin{array}{l} 1,17 \\ 0,78 \end{array}$

	P ₂ O ₅	SO ₃	CO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
I.	27,48	0,76	4,83	38,45	0,49	2,56
II.	30,91	1,98	5,08	44,28	0,19	0,48

	Fe ₂ O ₃	FeS	Ni ₂ O ₃	MnO ₂	CaF ₂	F : 3P ₂ O ₅
I.	6,99	—	0,06	0,21	5,16	1,02.
II.	0,55	Spur	—	—	5,88	1,04

3. Phosphate tierischen Ursprungs. Hier treten die größten Verschiedenheiten auf je nach dem Substrat, vornehmlich auch im F.-Gehalt. — 4. Fossile Knochen. Da, wo die Knochen auf Gestein liegen, das an Fluorphosphaten reich ist, sind dieselben unter Beibehaltung ihrer äußeren Form in Fluorphosphate umgewandelt worden, teils vollständig, teils nur in geringem Grade. — 5. Rezente Knochen. Diese enthalten nur Spuren von F. Vf. fand in Ochsenknochen nur 0,034% F, CARNOT dagegen 0,22%. — Bei Phosphaten mit einigermaßen erheblichem F-Gehalt ergaben die Verf. CARNOT's u. Vf.'s wohl übereinstimmende Resultate, so daß Vf. GOUTAL's absprechende Kritik seines Verf. als unberechtigt zurückweist. (Ann. Chim. anal. appl. 3. 40—43. 15/2.) HEFELMANN.

H. A. Weber, *Über Wurzelknöllchen bei Wasserkultur*. Seit der Entdeckung von HELLRIEGEL über den Zusammenhang zwischen Wurzeltuberkeln und der Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff durch Leguminosen sind zahlreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand gemacht worden, für welche stets sterilisierter Sand oder Erdboden verwandt wurde. Verfasser untersuchte nun, ob auch bei Wasserkultur Tuberkeln mit dem gleichem Erfolg gezüchtet werden können. Die Unterss. wurden in einem geeigneten App., der im Original abgebildet ist, vorgenommen und hatten folgenden Erfolg: Es wurden zu gleicher Zeit drei Verss. angestellt, u. zwar mit Zwergerbse, welche zunächst bis 4 oder 5 Zoll Höhe in sterilisiertem Sand gezüchtet und dann abgewaschen und in den App. gesetzt wurden. Versuch 1 mit WOLFF'scher, stickstoffhaltiger Nährlsg. Die Pflanzen waren gesund und kräftig und brachten Blüten und Früchte hervor. Versuch 2 mit stickstofffreier Nährlsg. Die Pflanzen wuchsen eine Zeitlang schnell, hatten jedoch ein schwaches und krankes Aussehen. Nach zehn Tagen wurden die Blätter gelb. Schliesslich erschienen wenige kleine Blüten und gleich darauf starben die Pflanzen ab. Versuch 3 mit der gleichen, stickstofffreien Nährlsg. jedoch nach vorheriger Inokulation der Wurzeln mit Tuberkelkeimen. Die Pflanzen wuchsen zehn Tage lang normal, zeigten aber dann die Merkmale des Stickstoffmangels. Zu dieser Zeit konnten keine Tuberkeln an den Wurzeln nachgewiesen werden. Am dreizehnten Tage begannen die Pflanzen sich wieder zu erholen, die Blätter erhielten normale grüne Farbe, u. das Wachstum blieb von jetzt ab normal u. kräftig. Am fünfzehnten Tage konnten Tuberkeln in reichlicher Menge nachgewiesen werden. Die Pflanzen erzeugten, wie die des ersten Vers., Blüten und Früchte. Die Unters. wird fortgesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 9—12. Januar. [22/11. 1897.] Lab. of Agricultural Chem. Ohio State University.) POSNER.

Walter Maxwell, *Die relative Empfindlichkeit der Pflanzen gegen Säuregehalt des Erdbodens*. Vf. macht Vers. über das Wachstum zahlreicher verschiedener Pflanzensorten in einem Erdboden, der während der ganzen Beobachtungszeit mit einer $\frac{1}{10}$, bezw. $\frac{1}{100}$ %igen Lsg. von Citronens. durchtränkt gehalten wurde. Kruziferen und Klee gingen sehr rasch zu Grunde, Lupine, Bohne und Wicke kämpften sehr lange gegen die Einw. der S. an, aber keine derselben gelangte zur Reife oder Samenbildung. Die Gramineen zeigten ein sehr verschiedenes Verhalten. Weizen, Gerste u. Erbsen schlugen fehl, obgleich keine derselben ganz zu Grunde ging. Mais ent-

wickelte sich gut, erzielte eine volle Blüte aber keinen Samen. Dagegen entwickelte sich Perlhirse vorzüglich und erzielte eine bessere und reichlichere Samenbildung als eine Vergleichspflanze in säurefreiem Boden. Ein besonderer Vers. zeigte, daß diese Pflanze sich sogar einem Gehalt von 1% S. anzupassen vermag.) Die Unterss. sind für die Praxis von Bedeutung, weil in tropischen und subtropischen Gegenden der Säuregehalt des Erdbodens besondere Beachtung verlangt. Vf. kündigt umfassendere Vers. über diese Frage an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 103—7. Februar. [23/11. 1897.])

POSNER.

Walter Maxwell, *Methoden und Lösungsmittel für die Beurteilung der notwendigen Pflanzennahrungselemente im Erdboden*. Die in der Natur wirksamen Lösungsmittel im Erdboden sind neben W. die SS., welche im Saft der lebenden Pflanzen enthalten sind und durch die Membrane der Wurzeln hindurch wirken. Dieselben sind außer Schwefels. und Phosphors. Kohlens. und einfache organische SS., d. h. stickstofffreie SS. einerseits und Amidoss., d. h. stickstoffhaltige SS. andererseits. Da diese SS. aus der lebenden Pflanze oder aus Zerfallprodd. toter Pflanzenteile stammen, giebt die Zus. der Pflanze einen Maßstab für den relativen Säuregehalt des Bodens. Unterss. von Pflanzen zeigen nun, daß in denselben auf ein Teil Stickstoff 45 Teile Kohlenstoff enthalten sind, so daß durch den Zerfall derselben 45 Teile Kohlens. u. ein Teil Salpeters. entstehen müssen. Da die Kohlens. zweibasisch, Salpeters. aber einbasisch ist, so ist die lösende Kraft der letzteren $\frac{1}{90}$ von der der Kohlens. Ein Lösungsmittel, das annähernd mit den natürlichen Verhältnissen vergleichbar sein soll, muß daher dementsprechend zusammengesetzt sein. Die mit einer derartigen Fl. erzielten Resultate werden später veröffentlicht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 107—10. Februar. [23/11. 1897.])

POSNER.

O. Kellner und G. Andrä, *Versuche über den Einfluß der Verfütterung von Runkelrüben, getrockneten und gesäuerten Schnitzeln auf die Milchproduktion*. Vf. stellten mit 24 Kühen (13 Simmenthaler, 1 Schwyzer, 5 Allgäuer, 1 Holländer, 4 Landrasse) auf dem Rittergute Braunsdorf bei Tharand einen Fütterungsvers. an, bei welchem ein gleichbleibendes Grundfutter, bestehend aus Grummet, Haferstroh, Weizenkleie, Baumwollsaatmehl u. Erdnußmehl, gegeben, und nur das Rübenfutter geändert wurde. In den 4 Perioden von je 20 Tagen wurden in Periode 1 und 4, um den Gang der Laktation zu verfolgen, Runkelrüben verfüttert; in der 2. Periode wurden Trockenschnitzel und in der 3. Periode wurde Sauerfutter gegeben. Die Zufuhr an verdaulichen Nährstoffen war in den 4 Versuchsabschnitten völlig gleich, so daß die Änderungen in der Milchproduktion lediglich auf die verschiedene Form des Rübenfutters zurückzuführen war. Es wirkten die getrockneten und mehr noch die gesäuerten Schnitzel günstiger auf die Milchsekretion, als die Runkelrüben. Die Qualität der Milch erfuhr dabei keine wesentliche Veränderung. (Landw. Ver.-Stat. 49. 401—18. Möckern u. Braunsdorf.)

HAEPCKE.

Analytische Chemie.

K. A. H. Mörner, *Zur gleichzeitigen Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs durch Verbrennung im Vakuum*. Vf. macht auf seine Methode aufmerksam, die sich an die KLINGEMANN's, FRANKLAND's und ARMSTRONG's anschließt, nach welcher der Kohlenstoff und Stickstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Vakuum und gasometrische Bestimmung der Kohlensäure und des Stickstoffs ermittelt werden. Vf. berichtet über seine Erfahrungen — auf die Einzelheiten, die Art der Beschickung, die benutzte SPRENGEL'sche Pumpe etc. muß auf die Originalarbeit verwiesen werden — u. giebt den Gang der Gasanalyse folgendermaßen an: 1. Das Volum der Verbrennungsgase wird gemessen. — 2. Die Kohlens. wird durch Kali-

lauge absorbiert u. das rückständige Gas gemessen. — 3. Eine hinreichende Portion Sauerstoff wird abgemessen. — 4. Der Sauerstoff wird über ein wenig W. mit dem zu untersuchenden Gase gemischt, nach einer Weile mit Kalilauge behandelt u. das Volum gemessen. Die Kontraktion giebt bei der Division mit 1,75 über die Menge des Stickoxyds Auskunft. — 5. Eine Portion Wasserstoff, welche bei weitem nicht zum Binden des Sauerstoffs hinreicht, wird abgemessen. — 6. Der abgemessene Wasserstoff wird mit dem zu untersuchenden Gase gemischt und verpufft. Das Volum wird gemessen. Die Kontraktion giebt über die Natur des brennbaren Gases Aufschluß. — 7. Die bei der Verpuffung gebildete Kohlens. wird durch Kalilauge absorbiert und durch Messung des rückständigen Gases bestimmt. — 8. Ein Überschufs von Wasserstoff wird abgemessen. — 9. Der Wasserstoff wird mit den zu untersuchenden Gasen gemengt u. verpufft. Das rückständige Gas wird gemessen. Aus der Kontraktion werden der Sauerstoff nebst dem Wasserstoff u. der Stickstoff berechnet.

Ein wesentlicher Vorteil dieser etwas umständlichen Gasanalyse, die jedoch in etwa 4 Stdn. sich ausführen läßt, ist der, daß der Verbrauch an Substanz so gering ist, 0,09—0,1 g der Substanz ist das Maximum, was ja besonders bei physiologisch-chemischen u. pathologisch-chemischen Arbeiten von großem Wert ist. Die Methode bewährte sich bei der Analyse von Rohrzucker, Hippursäure, Acetanilid, Harnstoff, β -Hämin, $C_{55}H_{88}N_4FeClO_4$, Taurin, Thiosinamin. — Die Werte für Kohlenstoff und Stickstoff fallen im Mittel um etwa 0,2—0,3% zu hoch aus. (Z. anal. Ch. **37**. 1 bis 21. Stockholm.) ROTH.

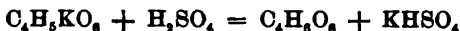
Paolo Ant. Lamanna, *Über die Acidität des Harns*. Vf. sieht die Acidität des Harnes als ein Mittel an, um auf die normale Acidität oder auf Hypoacidität oder auf Hyperacidität der Körpersäfte zu schließen. Die Acidität des Harnes bestimmt Vf. durch Übersättigen des Harnes mit $\frac{1}{100}$ N.-KOH und Zurücktiteren und Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Der normale Harn von 24 Stunden enthält an Säure:

berechnet auf H_3PO_4	g 1	—1,2 %
„ „ HCl	g 1,1	—1,35%
„ „ $C_2H_3O_4$	g 1,9	—2,33%
„ „ H_2SO_4	g 1,47	—1,81%

(Boll. Chim. Farm. **37**. 129—33. 1/3. [1897.] Soriano nel Cimino.)

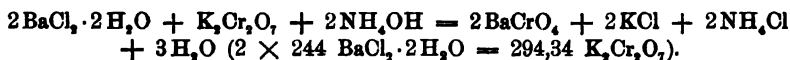
FROMM.

Ferruccio Bimbi, *Schwefelsäure im Wein und im Essig*. Freie H_2SO_4 wird in Getränken entweder durch Extraktion des Rückstandes mit abs. A. oder nach der Methode von POLLACCI erkannt. Beide Methoden versagen, wenn nur wenig H_2SO_4 angewendet wird; denn im Wein setzt sich die Schwefels. mit dem Kaliumtartrat um:



und der Essig wird zuweilen in Thongefäßen aufbewahrt, welche von der H_2SO_4 unter B. von Sulfaten angegriffen werden. Um geringe Mengen betrügerisch zugesetzter H_2SO_4 zu erkennen, empfiehlt Vf. daher, den Weinstein, die freie Weins. u. die Sulfate zu bestimmen u. mit den in der betreffenden Gegend ermittelten Mittelwerten zu vergleichen. (Bull. Chim. Farm. **37**. 133—34. 1/3. [Febr.] Perugia.) FROMM.

Fernand Telle, *Volumetrische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure*. Vf. fällt nach dem Vorgang von WILDENSTEIN u. a. die Schwefels. durch eine titrierte, salzsaure Bariumchloridlsg., den Überschufs des letzteren durch eine schwach alkal. Lsg. von Kaliumdichromat aus u. bestimmt schließlich das nicht vom Bariumchlorid gefällte Chromat auf jodometrischem Wege. Die hierbei sich vollziehenden Prozesse folgen den Gleichungen:



Für die Jodtitration kommt in Betracht, daß 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ (294,34) 6 Mol. Jod in Freiheit setzt, und schließlich 6×248 Natriumhyposulfit 2 Mol. (2×244) $BaCl_2$ entsprechen. Danach wird 1. eine Leg. von $BaCl_2$ verwendet, die 12,20 g dieses Salzes im Liter enthält (= 4 g SO_2 im Liter); — 2. eine Leg. von Kaliumdichromat mit 7,358 g pro Liter, welche volumetrisch äquivalent ist der Bariumchloridleg.; — 3. eine Leg. von Natriumhyposulfit mit 38 g pro Liter, und schließlich — 4. eine 10%ige Jodkaliumleg.

In einem ca. 100 ccm fassenden Gefäße werden 10 ccm der Kaliumdichromatleg. mit 5 ccm Kaliumjodidleg. (4.) u. dest. W. bis zur Gelbfärbung u. einem Überschuß von Salzs. zusammengebracht u. das freigemachte Jod mit der Hyposulfitleg. zurücktitriert, wodurch man das Titer der letzteren erhält, welches der Kaliumdichromatleg. entspricht. Um festzustellen, ob die Legg. unter einander übereinstimmen, soll man 5 ccm der $BaCl_2$ -Leg. (1.) in einem auf 110 ccm geachteten Ballon mit wenig NH_3 (carbonatfrei), 10 ccm Chromatleg. (2.) und W. versetzen und kochen; nach dem Erkalten wird die Fl. bis zur Marke aufgefüllt u. filtriert. 100 ccm des klaren Filtrates werden mit 5 ccm obiger Kaliumjodidleg., einem Überschuß Salzs. gemischt und das freie Jod mit Hyposulfit zurückgemessen. Auf 110 ccm Fl. berechnet, muß der Verbrauch an Hyposulfitleg. 5 ccm der Kaliumdichromatlegs. entsprechen, wenn die Legg. richtig eingestellt sind.

Zur Bestimmung der Schwefels. im W. verdampft man 300 ccm des letzteren nach dem Ansäuern mit 4—5 ccm Salzs. bis auf 10 ccm, führt in einen Ballon mit der Marke 110 ccm über, wäscht das Verdampfungsgefäß mehrere Male mit möglichst wenig W. aus, fügt 10 ccm Bariumchloridleg. hinzu u. kocht. Nach dem Zusatz von carbonatfreiem NH_3 setzt man 100 ccm der Leg. 2. hinzu, kocht nochmals, füllt die Fl., nachdem sie erkaltet war, bis zur Marke auf, u. filtriert 100 ccm klar ab, welche letzteren man mit Jodkalium und Hyposulfit zurückmischt. Die erhaltenen Kubikzentimeter Hyposulfit, um $\frac{1}{10}$ vermehrt, gestatten, das überschüssig zugesetzte Chromat und daraus wieder die verbrauchte Barium-, bezw. vorhandene Schwefelsäuremenge zu berechnen. Enthält das zu untersuchende W. sehr viel organ. Stoffe, so fügt man, sobald es beim Eindampfen das Volum 50—60 ccm erreicht hat, etwas $KClO_3$ und Salzs. hinzu. Der Überschuß davon und des entwickelten Chlors ist durch Abdampfen völlig zu entfernen.

Zur Bestimmung der Schwefels. im Weine bedient man sich der Asche desselben, die man in reiner Salzs. auflöst, eindampft und mit W. wieder aufnimmt. Die Leg. behandelt man, wie oben beschrieben wurde. Gewöhnlich fällt hier das Resultat wegen der Ggw. der Phosphate etwas zu hoch aus, weshalb Vf. empfiehlt, diese vor dem Bariumchloridzusatz mit ammoniakal. Chlorcalciumleg. zu entfernen. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 165—70. 15/2. Reims.)

PROSKAUER.

P. Fritzsche, Kolorimetrische Rauchdichtebestimmung. An Stelle der bisher üblichen Methode, den Kohlenstoff des Rauches in einem mit Asbest beschickten Röhrchen aufzufangen und dann die bei seiner Verbrennung gebildete Kohlensäure zu bestimmen, empfiehlt Vf. folgendes Verf.: Ein Glasrohr von etwa 10 mm lichter Weite und 150 mm Länge wird mit 2 g lockerer Cellulose beschickt und mit einem Aspirator eine bestimmte Menge (10—20 l) der Abgase durch dasselbe hindurchgesogen. Dann hebt man die oberste, schwarze Celluloseschicht aus dem Rohr und bringt sie in eine weithalsige Stöpselflasche von etwa 300 ccm Inhalt, wischt mit der übrigen Cellulose das Rohr gut aus, bringt dieselbe ebenfalls in die Flasche u. gießt 200 ccm W. darauf. Dann schüttelt man gut durch, bringt den gleichmäßig graugefärbten Brei in ein Proberohr von 40—50 mm Weite und vergleicht die Farbe mit den Färbungen einer Skala, die man sich durch Mischen von je 2 g Cellulose mit 200 ccm W. u. 5, 10, 15, 20 etc. mg Ruß hergestellt hat. (Z. anal. Ch. 37. 92—94.)

POSNER.

Ferdinand Jean, Untersuchungsmethode für die Analyse der Pfannensteine und rohen Pottaschen. Pfannenstein enthält KOH, NaOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KCl, NaCl, K_2SO_4 und Na_2SO_4 . — 2 g der fein gepulverten Probe werden in einem mit sd. W. gut ausgewaschenen u. getrockneten Musselinbeutelchen von bekanntem Aschegehalt im Soxhletextraktor mit absol. A. erschöpft, der KOH, NaOH, KCl und NaCl löst. In die alkoh. Lsg. leitet man zur Überführung von KOH u. NaOH in Dicarbonate CO_2 ein, filtriert den Nd. ab, wäscht mit A. nach und verwandelt die Dicarbonate durch Erhitzen bei Rotglut in Carbonate. Diese werden in W. gel. u. mit N.-HCl und Lackmus als Indikator titriert, um die der CO_2 entsprechende Cl-Menge zu bestimmen. Zieht man nach Maßgabe dieser für 35,46 Tle. Cl 30 Tle. (d. i. das Gewicht der in den Carbonaten vorhandenen CO_2 u. des O in bezug auf 1 Tl. Cl) vom Gewicht der Carbonate ab und fügt zum Rest die gefundene Cl-Menge, so sind in der Summe die den Carbonaten entsprechenden Chloride gegeben. Multipliziert man dann den gefundenen Cl-Gehalt mit 2,102 99, subtrahiert von diesem Prod. die Summe der oben berechneten Chloride und multipliziert die Differenz mit 3,6238, so erhält man in dem Prod. die Menge an NaCl u. damit aus der Differenz der Alkalichloride den Gehalt an KCl, welche Werte nun in NaOH und KOH umzurechnen sind. — Zur Bestimmung von KCl und NaCl wird der A. auf dem Wasserbad verjagt, der Rückstand bei 100° getrocknet, gewogen und in 100 ccm W. gel., worauf man in 25 ccm dieser Lsg. Cl nach MOHR titriert. Aus diesen Zahlen lassen sich KCl u. NaCl leicht berechnen. — Der in A. unl. Rückstand wird samt Musselinbeutelchen bei Rotglut bis zur Gewichtskonstanz geglüht, die Asche des Musselins abgezogen, und nach Befeuchten mit W. und Vermischen mit NH_4Cl auf dem Wasserbad eingedampft, um die Alkalicarbonate in Chloride zu verwandeln. Dieser Prozefs ist so oft zu wiederholen, bis kein NH_3 mehr entweicht, worauf das Trocknen, Glühen u. Wägen erfolgt. Aus der Gewichtszunahme ist die Menge des eingetretenen Cl leicht zu berechnen, indem eine solche von 5 g 35,45 g Cl entspricht. Nach Extraktion der M. mittels A. wird der Rückstand, die Alkalisulfate, gewogen und aus der Differenz die Menge der Alkalichloride erhalten, deren Gesamt-Cl-Gehalt bekannt ist. Hierauf erfolgt die Umrechnung auf Na_2CO_3 u. K_2CO_3 . — Schließlich bestimmt man noch in den in W. gel. Alkalisulfaten mittels BaCl, die SO_4 -Menge, multipliziert das gefundene Gewicht mit 2,177, subtrahiert das Prod. von der Gesamtsumme der Sulfate, multipliziert die Differenz mit 4,407 und erhält so die Menge an Na_2SO_4 u. aus der Differenz der Gesamtalkalisulfate den K_2SO_4 -Gehalt. (Z. angew. Ch. 1898. 176—77. 22/2.)

HEFELMANN.

Ferdinand Jean, Bemerkung zur Untersuchung des rohen Natriumsulfids. Die Krystalle des rohen Natriumsulfids werden schnell grob zerstoßen, um eine Durchschnittsprobe herzustellen, von der man 10 g in wenig W. l. u. filtriert. Das Filtrat wird auf 1 l verd. Von dieser Lsg. werden 10 ccm mittels $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlsg. behufs Feststellung des Schwefelgehaltes und des anwesenden Hyposulfits titriert. Weitere 10 ccm werden mit einer Ammoniumsulfatlsg. (6,7°/100) zu gleichem Volum versetzt u. mit so viel von der $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlsg., als bei der vorhergehenden Titration davon verbraucht worden war; darauf wird destilliert und das Destillat in 20 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-S. aufgefangen. Das hierbei in Freiheit gesetzte NH_3 entspricht dem vorhandenen Natriumsulfid; 1 ccm N.-S. = 0,0039 g Monosulfid. Etwa vorhandener H_2S muß vor dem Titrieren verjagt werden. — Der Rückstand von der Dest. wird nach dem Erkalten mit Jodlsg. titriert, um das Hyposulfid festzustellen. Durch Abziehen der hierbei erhaltenen Zahl von der bei der ersten jodometrischen Bestimmung gewonnenen erfährt man den Gehalt des Präparates an Sulfiden und Polysulfiden, die man auf Natriummonosulfid berechnet. Mittels dieses Verfs. läßt sich auch der Gehalt an Monosulfid u. Hyposulfid im rohen Schwefel ermitteln.

Bei den Vorvers. zur Ausarbeitung des beschriebenen Verf. konnte Vf. feststellen, daß beim Kochen einer Lsg. von Monosulfid mit überschüssigem Ammoniak ein Teil des Schwefels als Ammoniumsulfid überdestilliert. Kocht man eine Lsg. von Natriumhyposulfid mit überschüssigem Ammoniumsulfat, so entwickelt sich ebenfalls Ammoniumsulfid unter Abscheidung von Schwefel. Diese Umsetzung vollzieht sich aber nicht bei schwach alkal. Rk. und unter den Bedingungen, unter denen man die obige Methode auszuführen hat. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 170—72. 15/2.) PROSK.

J. Fram, *Zur Bestimmung des Kalkes*. CaO wird als Oxalat wie üblich gefällt, das Filter mit dem Nd. feucht in einen Pt-Tiegel gebracht u. dieser über eine 5—6 cm hohe Flamme so gesetzt, daß der Boden des Tiegels noch 4 cm entfernt ist; niemals darf die Flamme den Tiegelboden berühren und letzterer höchstens so schwach glühen, daß man es gerade im Dunkeln sieht. Von Zeit zu Zeit hebt man den Deckel des Tiegels und verbrennt die Kohle, die sich am Deckel angesetzt hat. Wenn das Filter verkohlt ist, beginnt dasselbe nebst Inhalt zu verglimmen. Durch öfteres Abnehmen des Deckels befördert man die Verbrennung u. erhält meist einen rein weißen CaCO_3 -Rückstand. Der Vorgang dauert etwas lange, doch hat man keine Arbeit dabei, und dieses Verf. ist jedenfalls dem Verf. des stärkeren Glühens und Befeuchtens mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ vorzuziehen. Belege genau. (Dtsch. Chem.-Ztg. 1897. 410; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 40. 75—76.) HEFELMANN.

E. Hintz, *Über die Untersuchung der Glühkörper des Handels*. Da die zahlreichen Glühkörper des Handels, welche analysiert werden, um den Einfluss gewisser Substanzen auf das Lichtemissionsvermögen u. die Widerstandsfähigkeit derselben zu bestimmen, fast immer beinahe ausschließlich aus Thorerde und Ceroxyd bestehen, will Vf. den experimentellen Beweis erbringen, daß die kleinen Mengen von Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd, Yttererde und Kalk, welche eventuell noch in den Glühkörpern gefunden werden, ohne wesentlichen Einfluss auf den Wert der Glühkörper sind, so daß eine abgekürzte chemische Unters. derselben genügt.

I. Photometrische Unterss. Die Resultate der zahlreichen Verss. zeigen, daß Zirkonerde, Lanthanoxyd und Yttererde, in Mengen bis zu je 1% der Thorerde zugesetzt, dieselbe nicht in ähnlicher Weise beeinflussen, wie Ceroxyd, im Vergleich mit reiner Thorerde das Lichtemissionsvermögen also nicht steigern, sondern event. erniedrigen. Dagegen liefert Neodymoxyd bei Zusatz von 1% eine Erhöhung von 13 Hefnerkerzen. Auch auf die gewöhnliche Mischung von 99% Thorerde und 1% Ceroxyd üben die genannten Oxyde keinen steigernden Einfluss aus. Auch ein Zusatz von Kalk ist ohne Einfluss und bewirkt zudem ein starkes Einschrumpfen der Glühkörper. Die Yttererde enthaltenden Strümpfe erwiesen sich als sehr wenig widerstandsfähig.

II. Chemische Unterss. (gemeinschaftlich mit H. Weber). Vff. prüfen die von KNORRE (Z. angew. Ch. 1897. 685 u. 717; C. 97. II. 1158 u. 98. I. 144) angegebene Methode zur Bestimmung von Cer bei Ggw. von seltenen Erden u. finden, daß die Cerbestimmung ebensogut nach der titrimetrischen, wie nach der gewichtsanalytischen Methode ausgeführt werden kann, doch erfordert erstere eine sehr sorgfältige Ausführung.

III. Schlussfolgerungen. Bei der praktischen Analyse der Glühkörper verfährt man so, daß man mindestens 12 Stück verwendet, die oberen und unteren Enden abschneidet, weil diese zuweilen besonders präpariert sind, u. den Rest wägt. Dann zieht man mit W. und wenig Salpeters. aus, verascht die verbleibenden Gewebe, schmilzt die Asche mit KHSO_4 , löst, fällt mit Ammoniak und vereinigt die salpetersaure Lsg. dieses Nd. mit der Hauptlsg. Einen aliquoten Teil fällt man nach Verdampfen der freien S. mit Oxals. u. prüft den Nd. in früher angegebener Weise auf Neodym-, Lanthan- und Yttererde, nachdem man ihn noch zur Entfernung des

Thoroxalats mit oxalsaurem Ammonium ausgezogen hat. (Siehe auch Z. anal. Ch. 36. 676; C. 98. I. 144.) Wenn der gewogene Nd. den wirklichen Cergehalt nicht um mehr als 1%, übertrifft, so waren die anderen Oxyde nicht in erheblicher Menge vorhanden. Im Filtrat prüfe man auf Zirkonerde, und zwar am besten durch mkr. Beobachtung der charakteristischen Kryställchen von Zirkonkaliumoxalat. In einem zweiten Teil bestimmt man die Gesamtmenge der Edelerden, mit Ausnahme von Zirkonerde, durch Füllen mit Oxals., und in einem dritten aliquoten Teil den Gehalt an Ceroxyd nach den unter II. gemachten Angaben. Die Differenz der Gesamtmenge der Edelerden und des Cerdioxyds ergibt den Gehalt an Thorerde. (Z. anal. Ch. 37. 94—111. Wiesbaden. Chem. Lab. FRESSENTUS.) POSNER.

H. Fresenius und H. Bayerlein, Zur Bestimmung des Chroms in Chromeisenlegierungen. Bei der quantitativen Analyse einer Chromeisenlegierung verfahren Vf. nach den Vorschlägen von CLARK und KASSNER in folgender Weise: Eine abgewogene Menge des feinen Pulvers wurde in einem Kolben mit 50 ccm konz. HCl, zuletzt unter gelindem Erwärmen, so lange digeriert, bis keine Gasentw. mehr stattfand. Der Kolbeninhalt wurde darauf in eine Schale gespült und zur Abscheidung etwa vorhandener Kiesels. zur Trockne verdampft; der Rückstand mit einigen Kubikzentimetern verd. HCl aufgenommen, mit W. verd. und filtriert. Der völlig ausgewaschene Rückstand wurde mit dem Filter in einen Silbertiegel gebracht, mit Natriumsuperoxyd geschm., die Schmelze mit W. gel. und die gelbe Lag. filtriert. Der auf dem Filter bleibende schwarze Rückstand löste sich vollkommen bei gelindem Erwärmen mit verd. HNO₃, nach Ausfällung des Silbers wurde derselbe eingedampft, mit wenig HCl und W. aufgenommen, die Lag. mit Natriumsuperoxyd in mäßigem Überschuss versetzt, in der Wärme digeriert, die von dem geringen Eisenniederschlag abfiltrierte Fl. war farblos, enthielt also kein Chrom. Die wss. Lag. der Schmelze des beim Lösen der Legierung in HCl gebliebenen Rückstandes wird mit der Hauptlag. vereinigt, in einem ca. 500 ccm fassenden Kolben mit etwas überschüssigem Natriumsuperoxyd digeriert, der Eisennd. abfiltriert, wieder gel. u. noch einmal mit Natriumsuperoxyd behandelt. Das Chrom befindet sich dann alles als chromsaures Alkali in Lag., die eingegangenen alkal. Filtrate der beiden Natriumsuperoxydbehandlungen werden mit HCl angesäuert, mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, erwärmt, zur Entfernung der aus den Glasgefäßen herrührenden Kiesels. zur Trockne eingedampft u. schließlich das Chrom in der Platinschale durch Kochen mit Ammon abgeschieden. Die in dem gewogenen Chromoxydniederschlag noch vorhandene Thonerde wurde durch zweimaliges Schm. desselben mit Soda unter Zusatz von Kaliumnitrat, Stehenlassen der in W. gel. Schmelze mit Ammon und etwas kohlsaurem Ammon bestimmt. Vf. berichten über zwei nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen und weisen zum Schlufs darauf hin, dafs auch die qualitative Trennung von Eisen, Chrom und Thonerde mittels Natriumsuperoxyd sich leicht durchführen lasse. (Z. anal. Ch. 37. 31—35. Chemisches Labor. FRESINIUS. Wiesbaden.) ROTH.

Goutal, Über die volumetrische Bestimmung des Nickels. Vf. resumiert die kritische Übersicht über die hauptsächlichsten volumetrischen Verff. zur Ni-Bestimmung wie folgt: Die auf der Verwendung des Br und KCN beruhende Ni-Bestimmung nach MOORE läfst sich bei der Analyse von Mineralien und metallurgischen Prodd. sehr wohl, selbst bei Ggw. von Co, verwerten, ebenso wie das Verf. MOORE's der direkten Titration mit KCN, wenn ein geringer Ni-Gehalt und Spuren von Co vorhanden sind. Die Verff., welche sich nach Abscheidung des Co auf die Verwendung von Phosphorsalz, Ammonmolybdat, Nitroso- β -naphthol, stützen, erfordern eine geübte Hand und viel Zeit zu ihrer Ausführung, geben aber vortreffliche Resultate.

Dagegen sind die übrigen Bestimmungsarten wenig genau u. bieten eigentlich keine Vorteile vor den gravimetrischen Verff. (Z. angew. Chem. 1898. 177—79. 22/2.)

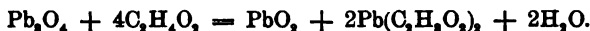
HEFELMANN.

P. Carles, Nachweis und Bestimmung des Bleies in verzinnten Eisenblechen und in Nahrungsmittelkonserven. Für Weißblech soll man das Verf. von RICHE verwenden: Überführen in Bleinitrat und Abscheidung des Bleies als Dioxyd durch Elektrolyse. Nach RICHE vollzieht sich die Abscheidung ebenso leicht, wenn das Blei mit Zinn oder Kupfer zusammen sich befindet. Wenn 5% Eisen in einer Legierung von Sn und Pb anwesend sind, verläuft die Trennung der Metalle durch Elektrolyse nicht regulär, u. bei 10% Eisen bleibt Zinns. als Ferrisalz in Lsg.

Für die Unters. von Konserven ist die vollständige Zerstörung des Kohlenstoffs, die Fortschaffung der Chloride, eine zweckmäßige Verd. der Phosphate erforderlich. Zur völligen Zerstörung der organischen Substanzen verkohlt Vf. die Konserven in einer Muffel, zieht die Kohle mit W. aus, behandelt den Rückstand mit konz. Schwefels. und löst dann in einem Gemenge von Schwefels. und Salpeters. (6 ccm HNO₃, 30 ccm H₂SO₄ in 264 destilliertem W.). Die dadurch erzielte Acidität ist für die Abscheidung des Bleies als PbO₂ günstig. (Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux; J. Pharm. Chim. [6] 7. 184—85. 15/2.)

PROSKAUER.

H. Forestier, Beitrag zur Vereinbarung allgemein gültiger Methoden für die Analyse der Mennige. 10 g Mennige werden in einem Kolben mit 10 g Rohrzucker, in 50—60 ccm sd. W. gel. mit 10 ccm HNO₃ (36° Bé.) bis zum vollständigen Verschwinden der roten Farbe geschüttelt und durch ein tarierter Filter filtriert. Ist die Menge von Verunreinigungen erheblich, so ist obiges Gemisch $\frac{1}{4}$ Stunde zu erhitzen. — Zur Bestimmung des Pb₂O₄, die bisher durch Zers. mit HNO₃ geschieht, hat Vf. wegen der Löslichkeit von PbO₂ in HNO₃ diese S. durch Essigs. ersetzt:



Man digeriert 1 g Mennige mit 10 ccm Essigs. von 10° und 20 ccm W. $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad und bestimmt sodann das ausgeschiedene PbO₂ durch direkte Wägung oder Titration mittels J. (Z. angew. Ch. 1898. 176. 22/2.) HEFELMANN.

Otto Rosenheim und Philipp Schidrowitz, Über die Fehling'sche Lösung. Bei der Fortführung ihrer kürzlich (Chem. News 76. 318; C. 98. I. 417) veröffentlichten Verss. finden Vff. folgendes: Wurde FEHLING'sche Lsg. nach der Vorschrift von JOVITSCHITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2431; C. 97. I. 1163) mit irgend einer S. fast neutralisiert, so blieb die Fl. bei eine Minute dauerndem Kochen völlig klar; säuert man normale FEHLING'sche Lsg. mit HCl, H₂SO₄, HNO₃ oder Weins. an und giebt dann wieder so viel einer frisch bereiteten FEHLING'schen Lsg. hinzu, daß die Mischung Lakmus deutlich blau färbt, so bleibt die Fl. in der Kälte zwar völlig klar, trübt sich jedoch beim Kochen unter Abscheidung einer sehr geringen Menge (weniger als 1 mg aus 50 ccm Lsg.) gelben Kupferhydroxydula. Trübung und Nd. sind so geringfügig, daß sie auch „the veriest novice“ nicht mit der bei der Ggw. von Zucker, Phenylhydrazin etc. eintretenden Fällung verwechseln kann. (Chem. News 77. 97. 4/3.)

STELZNER.

Carl E. Smith, Prüfung von Formaldehyd. Nach einem eingehenden Ref. über die Verff. der Gehaltsbestimmung des Formaldehyds und der Methode zur Reinheits- und Identitätsprüfung macht Vf. im Interesse der U. S. Pharmacopoea folgende Vorschläge für die Prüfungsvorschriften: Die Lsg. enthält 35—40 % HCOH (nach dem NH₄-Verf. LEGLER's oder einer Modifikation desselben zu ermitteln); sie sei durchsichtig, farblos, von stechendem Geruch, kaustischem Geschmack und von neutraler oder schwachsaurer Rk. D¹⁵.ca. 1,08. Mischbar in jedem Verhältnis mit W.

und A. Beim Vermischen mit ammoniakal. AgNO_3 -Lsg. werde Ag, beim Erwärmen mit FEHLING'scher Lsg. Cu_2O ausgeschieden. Beim Erhitzen von 2 ccm mit 2 ccm KOH-Lsg. und 0,5 g Resorcin gehe die anfänglich gelbe Farbe in Rot über. Beim Versetzen von 5 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) mit wenig Salicyls. und 2 Tropfen Formaldehydlsg. entstehe sofort eine bleibende Dunkelrotfärbung. Verdampft man 1 ccm der Lsg. auf dem Wasserbad mit 5 ccm verd. NH_3 zur Trockne, so hinterbleibt ein weißer, kryst. Rückstand, der beim Befeuchten mit verd. H_2SO_4 u. Erwärmen den stechenden Geruch der ursprünglichen Lsg. zeige. 5 ccm sollen beim Verdampfen zur Trockne eine weiße, amorphe M. hinterlassen, die beim Verbrennen keine Asche zurückläßt. 10 ccm sollen nicht mehr als 0,25 ccm N.-KOH-Lsg. (entsprechend 0,1 % Ameisens.) zur Neutralisation (Indikator Phenolphthalein) verbrauchen. Die Lsg. gebe nicht die Flammenrkk. von Na und K. — Für die folgenden Proben ist die Lsg. mit 3 Vol. W. zu verd.: die Lsg. gebe keine Ndd. mit AgNO_3 -Lsg., BaCl_2 , H_2S , K_2FeCy_6 und NH_4 -Oxalat. Beim Vermischen von 1 ccm mit 10 ccm J-Lsg. und KOH-Lsg. bis zur Entfärbung entstehe kein CHJ_3 -Nd. oder CHJ_3 -Geruch (Abwesenheit von Aceton). — Formaldehyd werde in dunkelbraunen Flaschen an kühlem Ort vor Licht geschützt aufbewahrt. (Amer. J. Pharm. 70. 86—94. Febr.) HEFELMANN.

C. F. Böhringer u. Söhne, *Über die Ammoniakprobe des Cocainum hydrochloricum nach MacLagan*. Die Firma tritt der Behauptung GÜNTHER's (S. 350), daß diese Probe keine brauchbaren Resultate gebe, entgegen. Der das Cocain. hydrochlor. verunreinigende Körper ist bekanntlich das *Isatropylcocain*, ein starkes Herzgift nach LIEBREICH. Handelswaren, welche mehr wie 0,2% dieses Körpers enthalten, geben bei der Prüfung nach MACLAGAN schon keine rein krystallinischen reichlichen Ndd. mit NH_3 , mehr. Bei einer Verunreinigung mit mehr als 1% entsteht überhaupt kein Nd. Die Probe, welche also ein sehr reines Cocain verlangt, wird am besten wie folgt ausgeführt: 0,1 g Cocain. hydrochloric. wurden in 85 ccm W. gel. u. mit 0,2 ccm Ammoniak (D. 0,96) versetzt. Es muß dann kräftig gerührt u. die Wandung des Glases mit einem Glasstab gerieben werden, worauf bei Cocain, welches nicht mehr als 0,2% Isatropylcocain enthält, reichliche Krystallabscheidung erfolgt. (Pharm. Centr.-H. 39. 141—45. 3/3. Waldhof b. Mannheim, chem. Fabrik.) v. SODEN.

A. Devarda, *Die Prüfung des Käses auf einen eventuellen Gehalt an fremden Fetten (Kunstkäse), die Wasser- und Fettbestimmung im Käse*. Vf. tritt für eine gesetzliche Regelung der sich sehr verbreitenden Kunstkäsefabrikation ein und weist darauf hin, daß die Angaben über die Unters. solcher Kunstkäse noch sehr divergieren. — I. Unters. des Käsefettes. Nach Besprechung der verschiedenen Verfahren zur Gewinnung des Käsefettes aus der Käsemasse teilt Vf. seine seit 2 Jahren angewandte Methode mit, nach der das Fett aus dem Käse ohne bemerkenswerte Veränderungen und frei von freien SS. (Fettas. und Milchs.), sowie anderen Verunreinigungen gewonnen werden kann. 50—100 g Käse, von der Rinde befreit und in kleine Stücke geschnitten, werden in einer WOLFFBAUER'schen Scheideflasche mit 50 bis 80 ccm W., 100—150 ccm Ä. und 2 Tropfen Phenolphthaleinlsg. versetzt. Nach fleißigem Schütteln wird so viel verd. KOH hinzugefügt, daß die wss. Lsg. deutlich rot gefärbt bleibt, und schließlich die sich ausscheidende Ätherfettschicht abgezogen, event. gleichzeitig filtriert und abdestilliert; das gewonnene Fett wird bei 100° getrocknet und event. nochmals filtriert. Die so gewonnenen Käsefette zeigen ungefähr dieselben REICHERT-MEISSEL'schen Zahlen und Refraktometeranzeigen, wie die entsprechenden nach dem Ätherextraktionsverf. erhaltenen Fette.

II. Prüfung und Beurteilung des Käsefettes. Die REICHERT-MEISSEL'schen Zahlen der Käsefette — in einer Tabelle macht Vf. Angaben über 51 Käsesorten — bewegen sich von 20,1—32,6, innerhalb der für Butterschmalz gegebenen Grenzen. Daher schlägt Vf. bei dem jetzigen Stande der Kunstkäsefabrikation für

echtes Käsefett als untere Grenze die REICHERT-MEISSL'sche Zahl 20 vor, in der Richtung, daß jedes Käsefett, das mehr als 20 REICHERT-MEISSL'sche Zahl ergibt, ohne weiteres als echt erklärt werden kann, während alle anderen unter dieser Grenze behufs endgültiger Entscheidung unbedingt einer näheren Untersuchung unterzogen werden müssen.

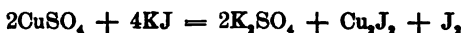
III. Die Bestimmung des Wassergehaltes in Käsen. Am besten trocknet man den in kleine Stücke geschnittenen Käse (ca. 10 g) zuerst in einer Glasechale 24—36 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefels. und dann erst 2—6 Stdn. bis zur Gewichtskonstanz bei 100°. Dieses Verf. hat gegenüber dem direkten Trocknen bei 100° noch den Vorteil, daß die Käsestücke ihre poröse Struktur beibehalten und leicht verarbeitet werden können.

IV. Bestimmung des Fettgehaltes. Die getrocknete Käsemasse wird verrieben, mit wasserfreiem Ä. extrahiert, das erhaltene Rohfett 2 Stdn. bei 100° getrocknet. Das Rohfett kann man noch durch Wiederauflösen in k. Ä. oder Ausschütteln der äth. Lsg. mit W. oder sehr verd. Lauge reinigen. (Z. anal. Ch. 36. 751—66. [Juli 1897.] Landw. chem. Versuchstation. Wien.) ROTH.

A. Dubosc, *Nachweis des α -Naphthols in β -Naphtol*. Wird die gesättigte α -Naphtolllsg. mit einigen Tropfen Natriumhypobromitlg. (30 ccm Natronlauge von 36° Bé., 100 ccm W., 5 ccm Brom) versetzt, so entsteht, auch noch bei neunfacher Verd., eine deutliche schmutzig violette Färbung. Da β -Naphtol unter denselben Bedingungen höchstens eine schwache Gelbfärbung giebt, so eignet sich diese Rk. sehr gut zum Nachweis von α -Naphtol in demselben. Das β -Naphtol findet bekanntlich ausgedehnte Verwendung zum Imprägnieren der Baumwolle, auf welcher Paranitranilinrot und andere „Eisfarben“ erzeugt werden sollen. Es hat sich nun herausgestellt, daß das häufig vorkommende Braunwerden der mit β -Naphtol grundierten Ware einem Gehalt an α -Naphtol zuzuschreiben ist. Bereits 3% α -Naphtol verderben die Ware. Bei Anwendung reinen β -Naphthols und Einhaltung einer 45° nicht übersteigenden Temperatur beim Trocknen bleibt die Ware bei Lichtabschluf mehrere Tage unverändert. (Bull. Soc. ind. Rouen 1897. 434; Färberzeitung 9. 60.)

MUHLERT.

E. Riegler, *Ein neues titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers, des Milchsuckers, sowie auch anderer durch Fehling'sche Lösung reduzierbarer Körper*. Das Verf. beruht auf der Bestimmung des Kupfers in einem bestimmten Volum FEHLING'scher Lsg. vor, und der Bestimmung des Kupfers in einem gleichen Volum FEHLING'scher Lsg. nach erfolgter Reduktion des betreffenden Körpers auf jodometrischem Wege nach der Methode von DE HAEN. Die erste Bestimmung erübrigt sich natürlich, falls die Kupferlsg. und die $\frac{1}{10}$ Normalthiosulfatlsg. richtig hergestellt sind. Aus der Gleichung:



berechnen sich für jeden Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ Normalthiosulfatlsg. 0,00635 g Kupfer. Sind die Lsgg. richtig hergestellt, so entsprechen 10 ccm Kupferlsg. 27,8 ccm $\frac{1}{10}$ Normalthiosulfatlsg., die Kupfermenge beträgt also $27,8 \times 0,00635$ g. — Zur Bestimmung von Traubenzucker erhitzt man in einem Becherglas genau 10 ccm der Kupferlsg. mit 10 ccm alkal. Seignettesalzlsg. u. etwa 30 ccm W., läßt in die sd. Fl. mittels einer Pipette 10 ccm von einer höchstens 1%igen Zuckerlsg. oder auch entsprechend verd. Harn einfließen, kocht einige Sekunden, filtriert den abgesetzten Nd. u. wäscht ihn gründlich aus. Das Filtrat mischt man mit 2 g konz. H_2SO_4 , fügt nach dem Erkalten 1 g Jodkalium, gel. in 10 ccm H_2O , hinzu, schüttelt durch u. titriert nach Hinzufügen von 3—4 ccm Stärkelsg. mit der Thiosulfatlsg. bis zum Verschwinden der blauen Farbe, was 5 Minuten anhalten muß. Sei v die Anzahl der verbrauchten

Kubikzentimeter, so ist das Prod. (27,8— $\varnothing$) 0,00635 gleich der reduzierten Kupfermenge, u. den entsprechenden Zuckergehalt ersieht man aus der Tab. ALLIHN's. — Bestimmung des Milchsuckers in der Milch. Zur Abscheidung der Eiweiskörper giebt man 15 ccm vom Asaprolreagens (15 g Asaprol u. 15 g krystallisierte gepulverte Citronens. in 500 ccm destilliertem W.) in ein Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt, fügt 10 ccm Milch hinzu u. füllt mit W. bis zur Marke auf, erwärmt auf 60°, filtriert u. untersucht dann das Filtrat in der gleichen Weise, wie beim Traubenzucker. Die entsprechende Milchsuckermenge entnimmt man SOXHLET's Tabelle. Den Nd. auf dem Filter kann man natürlich noch auf Fett- u. N-Gehalt untersuchen. — Zum Schlusse macht Vf. noch Mitteilung über die Bereitung der verschiedenen von ihm benutzten Legg.: Kupferleg. 34,64 g krystallisiertes Kupfersulfat in 500 ccm W. — Seignettesalzlsg. 173 g Seignettesalz und 50 g NaOH in 500 ccm W. — Stärkelsg. In einem Präparatenglas ein Blatt einer Oblate von etwa 8 cm Seitenlänge mit 40–50 ccm W. kräftig durchgeschüttelt und filtriert. Zur Darst. der $\frac{1}{10}$ Normalthiosulfatlsg. kann man von reiner krystallisierter Jods. ausgehen. (Z. anal. Ch. 37. 22–25.) ROTH.

R. F. Wood-Smith und Cecil Revis, Verfahren zur Bestimmung der Gallusgerbstäure mittels des Polarimeters. Das Verf. gründet sich auf rein empirische Befunde und ist nur anwendbar auf Gallusgerbs., nicht auf Gerbstoffe im allgemeinen. Man beobachtet die Linksdrrehung einer N.-Gelatinelsg. vor und nach der Behandlung mit bekannten Mengen von Gerbstoff (hierbei sind die filtrierten Fl. jedesmal mit Eialbumin zu klären); bei Abwesenheit von anderen optisch aktiven Stoffen läßt sich die Gallusgerbs. aus der Differenz der abgelesenen Polarisationen berechnen. Das spezifische Drehungsvermögen der Gelatine ändert sich bei konstanter Temperatur in Legg. bis zu 10 % nicht, und die Differenz der Polarisation vor und nach der Behandlung der Gelatinelsg. mit Gallusgerbs. ist bei konstanter Temperatur dem Gehalt an letzterer direkt proportional, solange ein genügender Überschufs an Gelatine zugegen ist. Zu den Verss. wurde ausschließlich Gelatine der Marke: COGNET's gold Label extra fine gelatine verwendet, die eine konstante Zusammensetzung besitzt und sich der Gallusgerbs. gegenüber gleichmäfsig verhält. Die polarimetrischen Beobachtungen wurden bei 45° ausgeführt. — Ausführung: Man giebt 25 ccm ca. 9%ige wss. Gelatinelsg. in eine 100 ccm-Porzellanschale und erwärmt auf dem sd. Wasserbad. Sobald die Fl. 60° w. geworden ist, fügt man 1 ccm ganz frisches l. Eiereiweifs hinzu, rührt heftig um und erhitzt schliesslich 10 Minuten unter wiederholten Umrühren auf 100°. Hierauf läßt man auf 50° abkühlen und, wenn die über dem Nd. stehende Fl. klar ist, erhitzt man nochmals auf 100°, filtrirt, wäscht den Nd. mit sd. W. aus und füllt das Filtrat bei 45° auf 50 ccm auf. Bei trüben Filtraten ist die Operation zu wiederholen. Man beobachtet nun die Linksdrrehung der geklärten Gelatinelsg. bei 45°. — Zu weiteren 25 ccm 9%ig. wss. Gelatinelsg. setzt man bei 45° die Gerbstofflg. mit 0,2 bis 1 g Gallusgerbs., erhitzt die M. auf dem Wasserbade, gießt die überstehende opaleszierende Fl. in eine zweite Schale, wäscht mit sd. W. unter Dekantieren aus, klärt die Lsg. mit Eiereiweifs wie oben, filtriert, bringt das Filtrat auf 50 ccm bei 45° und bestimmt abermals die Linksdrrehung. Bedeutet *T* das Gew. der Gallusgerbs., *R* die Gelatinedrehungs-Differenz in Zuckergraden (SCHMIDT und HÄNSCH's Halbschattenapp.), so ergibt sich der Faktor *T:R* im Mittel zu 0,0673. — In der Diskussion hob man hervor, daß das neuartige Verf. alle Übelstände der übrigen Verff. teile: nur auf eine der vielen Gerbs. anwendbar sei. (Analyst 23. 33–35. Febr. [1 Dez. 1897, London].) HEFELMANN.

E. Aglot, Studie über die Bestimmung des Tannins. Nach einer Übersicht über die zur Zeit üblichen Verff. der Tanninbestimmung beschreibt Vf. das Albumin-, Eisen- u. Gelatineverf. näher. Betreffs der leichteren oder schwereren Ausführbarkeit der verschiedenen Verff., sowie betreffs der sich aus ihnen ergebenden Resultate stellt

Vf. fest, daß sich keine einzige Methode zur allgemeinen Einführung eignet. Verschiedene Methoden geben einmal bei ein und demselben Gerbmateriale abweichende Resultate, das andere Mal liefert ein und dieselbe Methode bei verschiedenen Gerbmateriale mit einander nicht vergleichbare Werte. Der Einfluss von Begleitstoffen, wie SS., Basen u. Salzen ist noch ungenügend studiert. (Z. angew. Ch. 1898. 181 bis 183. 22/2.)

HEFELMANN.

E. Aglot, *Bestimmung des Hämateins*. Die bisherigen kolorimetrischen Verff. zur Hämateinbestimmung werden verworfen. Vf.'s neues Verf. beruht auf folgendem Prinzip: Messung des Lichtabsorptionsvermögens einer mit einigen Tropfen NH_3 kirschrot u. darauf mittels K_2CrO_4 blau gefärbten Hämateinlg. unter Vergleich mit einer typischen Lsg. Bei gleichbleibender Schicht der Lsg. verhält sich die lichtabsorbierende Kraft proportional der vorhandenen Hämateinmenge. Der App. Vf.'s besteht im wesentlichen aus einem Fernrohr, dessen Hülse die zu prüfende Fl. aufnimmt, einer zur Messung der Dicke der Flüssigkeitsschicht dienenden Vorrichtung und einer Lichtquelle von konstanter Leuchtkraft. — Zur Darst. der typischen Hämateinlg. werden 2 g Hämatoxylin nach Umwandlung in Hämatein an der Luft zu 1 l W. gel. 10 ccm dieser Lsg. versetzt man in einem 50 ccm-Meßkolben mit 1 Tropfen 1 : 10 verd. NH_3 , danach mit 10 ccm 0,3%ig. K_2CrO_4 -Lsg., verd. mit 20 ccm W., sd. schwach 10 Min. lang und füllt nach dem Erkalten zur Marke auf. Die Typuslg. zers. sich nach einiger Zeit u. wird farblos. — Bei Ggw. von Kastanienextrakt, Melasse, NaOH , Na_2CO_3 u. NH_3 ist die Menge des K_2CrO_4 u. die Kochdauer zu erhöhen, die Lichtabsorptionsfähigkeit des Hämateins wird dagegen durch diese Stoffe nicht alteriert. — Zum Nachweis von Kastanienextrakt in Blauholzextrakt versetzt man die Lsg. mit Brechweinsteinlg.; bei Ggw. von Kastanienextrakt fällt nach 10. Min ein gelatinöser Nd. (Z. angew. Ch. 1898. 186—87. 22/2.)

HEFELMANN.

E. G. Clayton, *Achtzehn Jahre alte Butter*. Ein Butterasservat aus dem Jahre 1879, das damals die HEHNER'sche Zahl 87,75 gab und sich auch sonst als normal erwiesen hatte, wurde 1895 vom Vf. aufs neue untersucht. Während der langen Aufbewahrungszeit befand sich die Probe im Dunkeln in einer mit zerbrochenem Kork verschlossenen Flasche, so daß die Oxydation nicht gehindert wurde. Der Geruch war wenig scharf, die Farbe völlig verblüht. Die analytischen Zahlen mit Sternchen wurden im Januar 1895, die übrigen im Oktober 1897 beobachtet. F. 33°; $D_{15.5}^{20}$ 0,8742; HEHNER'sche Zahl* 85,72; l. Fetts. 7,36%; REICHERT-MEISSL'sche Zahl* 22,36; KÖTTSDORFER'sche Zahl 239,0; HÜBL'sche Zahl 95 : 25,7; 97 : 25,1; MAUMENÉ'sche Zahl 22°; Säuregrad BURSTYN 160,3. (Analyst 23. 36—37. Februar. [1/12.* 1897. London].)

HEFELMANN.

Arthur Boruträger, *Zum Nachweise und zur Bestimmung der Saccharose im Weine*. Vf. geht zunächst auf die offiziellen Methoden zur Bestimmung der Saccharose im Weine in den verschiedenen Ländern ein, die alle auf der sogenannten Invertierung der Saccharose durch Salze beruhen. Neuerdings vermeidet man die Anwendung größerer Mengen Salze, aus Furcht vor einem zerstörenden Einfluss derselben auf schon vorhandenen oder erst bei der Inversionsprobe selbst entstehenden, linksdrehenden, reduzierenden Zucker. Vf. erinnert an seine verschiedenen früheren Angaben und teilt mit:

I. Verss. über die Inversion von Saccharoselsgg. mit Salze. D. 1,1.

II. Verss. über die Beeinflussung des optischen Drehungsvermögens und des Reduktionsvermögens des natürlichen Weinzuckers durch die von ihm schliesslich adoptierte Inversionsvorschrift u. 20 Minuten währendes Erhitzen. Bei diesem Verf. nimmt die Saccharose, bezw. der aus ihr entstehende Invertzucker das theoretische Reduktionsvermögen u. nahezu die höchste

Linksrotation an; der Anwendung von $\frac{1}{10}$ Volum HCl, D. 1,1, steht bei der Inversionsprobe in Süßweinen nichts entgegen, bei der Bestimmung der Saccharose auf chemischem Wege genügt Inversion bei gewöhnlicher Temperatur, auf optischem Wege empfiehlt sich 20 Minuten langes Erwärmen auf 67–70°. (Z. anal. Ch. 36. 767–76.)

ROTH.

P. Carles, *Über die Titration von weinsäurehaltigen Weinprodukten*. Die Arbeit umfasst eine kritische Übersicht über die Verf. zur Bestimmung der Weins. in rohem Weinstein, Weinhefe u. gereinigtem Weinstein. — Das englische Verf. zur Gesamtweinsäurebestimmung im rohen Weinstein hat Vf. wie folgt modifiziert: Man l. 50 g Weinstein in 250 ccm W. und 50 ccm HCl von 20° Bé. auf und verd. die Lag. auf $\frac{1}{2}$ l. 100 ccm werden in einer Porzellanschale unter Umrühren mit 30 ccm einer konz. Ca-Acetatlg. (250 g in 1 l W.) allmählich versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. fügt man abermals 30 ccm Ca-Acetatlg. hinzu u. nach $\frac{1}{4}$ Stde. endlich noch 10 ccm. Nach Ablauf einer Stunde wird der Nd. auf tariertem Filter abfiltriert, durch Dekantieren ausgewaschen, bei einer unter 60° liegenden Temperatur getrocknet u. gewogen. Das erhaltene Gewicht, mit 0,5769 multipliziert, ergibt die Gesamtweinsäure. — Neu ist ferner Vf.'s Verf. zur Bestimmung des Ca-Tartrats in Weinsorten, die auf K_2CO_3 verarbeitet werden: 50 g Substanz werden 1 Stde. lang mit 100 ccm W. und 50 ccm HCl von 20° Bé. digeriert, darauf mit 300 ccm W. versetzt, umgeschüttelt, filtriert u. ausgewaschen, bis das Filtrat $\frac{1}{2}$ l beträgt. Zu 100 ccm des klaren Filtrates, das auf dem sd. Wasserbade erhitzt wird, fügt man langsam 1 : 5 verd. NH_3 bis zur Neutralisation hinzu, säuert mit einigen Tropfen Essigs. an u. läßt die erkaltete Lag. 12–24 Stdn. stehen. Nach dem Abgießen der klaren Fl. rührt man die M. mittels Spatels mit einem kleinen Teil der wieder hinzugefügten Lag. durch, dekantiert und trennt dadurch die leichteren Verunreinigungen von dem schweren Ca-Nd., filtriert, wäscht mit k. W. aus, bis das Filtrat 100 ccm beträgt, trocknet bei <60° u. wägt. (Z. angew. Ch. 1898. 183–86. 22/2.)

HEFELMANN.

Henry F. Hewes, *Chemische Analyse des Mageninhalts*. (Forts. v. S. 468.) Vf. giebt einen methodischen Gang über die vollständige Analyse des Mageninhalts, sowie eine Übersicht über die Befunde bei 50 gesunden Individuen. — Analyse des Mageninhalts: 1. Rk. auf Lackmus, 2. Rk. auf freie SS. mit Kongorot; 3. Rk. auf freie HCl mit Phloroglucin-Vanillin, wenn diese Rk. negativ oder zweifelhaft ausfällt, prüft man mit Boas' Reagens, Tropäolin OO oder TÖPFER's Reagens; 4. Rk. auf freie Milchs. nach de JONG's Verf.; 5. Rk. auf Butters.; 6. Rk. auf Essigs. — 7. Man mißt 10 ccm Mageninhalt ab, fügt 2–3 Tropfen Phenolphthalein hinzu, läßt $\frac{1}{10}$ N.-NaOH-Lsg. zufließen und prüft nach jedem Zusatz mit Phloroglucin-Vanillin auf freie HCl. Wenn ein Tropfen GUNZBERG's Rk. nicht mehr giebt, liest man den Punkt ab, wo die Rk. zuletzt eintritt, und berechnet NaOH-Verbrauch auf freie HCl. Man fährt mit dem NaOH-Zusatz fort und prüft nach jedem Zusatz mit Kongopapier auf freie SS. und saure Salze, liest den Punkt ab, wo die Kongo-Rk. ausbleibt. Alsdann prüft man einen Tropfen der Mischung mit 0,25 %ig. wss. Alizarinlg., fügt weiter $\frac{1}{10}$ N.-NaOH-Lsg. hinzu, bis eine Tüpfelprobe eine Purpurfärbung mit Alizarin giebt. Diese Ablesung giebt den NaOH-Verbrauch für die gesamten freien SS. und sauren Salze (B). Die Kongorotprobe dient nur als Hilfsrk. und ist nur da maßgeblich, wo die Alizarinrk. zweifelhaft bleibt. Nunmehr fügt man weiter $\frac{1}{10}$ N.-NaOH-Lsg. hinzu, bis die Rosafärbung, die Phenolphthalein hervorbringt, bleibt. Diese Ablesung indiziert die Gesamtazidität (A). A–B=C ist die gesamte gebundene S. Fügt man D (gesamte freie HCl) zu C = gesamte sezernierte HCl=E und subtrahiert D von B, so erhält man die gesamten organ. SS. plus saure Salze (F). — 8. Man prüft 10 ccm Mageninhalt auf saure Salze nach LEO's Verf., bestimmt freie SS. plus saure Salze in 10 ccm Mageninhalt nach Zusatz von 1 g $CaCO_3$, subtrahiert die gesamten sauren Salze

(G) von diesem Befund an gesamten freien SS. plus sauren Salzen (B₂) = gesamte freie SS. (H). Subtrahiert man die gesamte freie HCl (D) von den gesamten freien SS. (H), so erhält man die gesamten organ. SS. (K). — 9. Man giebt zu 25 ccm filtrierten Mageninhalt 50 mg von koaguliertem Eiweiß u. notiert den Zeitpunkt, wo alles gel. ist. — 10. Man prüft auf Rennin und renniertes Zymogen. — 11. Beim Fehlen von freier HCl prüft man auf Pepsin nach HAMMERSCHLAG. — 12. Beim Fehlen von freier HCl bestimmt man die gesamte gebundene HCl nach MINTZ's Verf.

Analytische Befunde beim Mageninhalt von 50 gesunden Menschen.

a. Gemischter Mageninhalt.

	Mittel g pro 1000	Maximum g pro 1000	Minimum g pro 1000
Gesamtacidität	2,18	3,00	1,50
Gesamt-HCl	1,66	2,48	1,15
Gesamte freie HCl	1,12	1,90	0,09
Gesamte gebundene HCl	0,57	1,49	0,24
Gesamte organische SS. u. saure Salze	0,59	0,88	0,20
Gesamte organische SS. (15 Fälle) . .	0,45	0,61	0,15
Gesamte saure Salze	0,14	0,27	0,08

b. Filtrierter Mageninhalt.

Gesamtacidität	2,04
Gesamt-HCl	1,48
Gesamte freie HCl	1,07
Gesamte gebundene HCl	0,41
Gesamte organische Säuren und saure Salze	0,56

Die Grenzwerte Vf.'s und früherer Beobachter für Gesamtacidität und gesamte freie HCl ergeben sich aus folgender Übersicht:

Gesamtacidität		Gesamte freie HCl	
EWALD	1,30—2,40	MINTZ	0,50—1,00
LEO	0,73—2,19	FRIEDENWALD	1,39—1,75
FRIEDENWALD	1,40—2,29	HEWES	0,10—1,90
HEWES	1,50—3,00		

(Amer. J. Pharm. 70. 94—109. Februar. Boston. Harvard. Med. School.) HEFELM.

Bruno Bardach, *Über den Einfluss einiger Medikamente auf die Analyse des Harnes*. Bei der Analyse des Harnes können leicht Fehler begangen werden, wenn man nicht den Einfluss von Arzneimitteln oder ihrer Stoffwechselprodd. dabei berücksichtigt. Vf. untersuchte daher: I. Einfluss der Nitrate auf die Stickstoffbestimmung im Harne. (Neue Modifikation der KJELDAHL'schen Methode.) Bei einem salpeterhaltigen Harne zeigte sich die KJELDAHL'sche u. auch die JODLBAUR-FÖRSTER'sche Modifikation der KJELDAHL'schen Methode nicht anwendbar, Vf. suchte, das Nitrat bei Ausschluss von S. durch Reduktion in alkal. Lsg. unwirksam zu machen und so die B. von Stickoxyden zu vermeiden. Vf. verfuhr folgendermaßen: 10 ccm des Harnes wurden in einem KJELDAHL'schen Kolben mit ca. 0,3 g geglühter Aluminiumspäne versetzt, mit 20 ccm W. verd. und nach Zusatz von 5 ccm NaOH, D. 1,34, der Kolben rasch mit einem titrierte Schwefelsäure enthaltenden Absorptionsgefäß vermittels eines Stopfens verbunden, in dessen einer Öffnung sich ein Destillationsaufsatz (ein 40 cm langes Kühlrohr) befand, während seine andere eine an den

Boden des Kolbens reichende Glasröhre enthielt, die an ihrem äußeren, rechtwinklig gebogenen Ende ein Stück Schlauch mit Schraubenverschluß trug. Nach Aufhören der Wasserstoffentw. wurde noch ein klein wenig erwärmt u. schließlicb unter langsamen Durchsaugen von Luft erkalten gelassen. Alsdann wurde vorsichtig mit 30 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und nach KJELDAHL verfahren, dabei muß z. B. durch Anwendung von zwei Vorlagen dafür gesorgt werden, daß einerseits der Wasserstoff nicht NaOH mit in die Vorlage reißt, andererseits etwa Ammoniak unabsorbiert mit sich führt. — II. Zur Harnstoffbestimmung nach LIEBIG. Während nach dem Gebrauche von KJ, auch bei Zusatz von Chlornatrium, zu wenig Harnstoff gefunden wird (SALKOWSKI), fand Vf., daß Chlorammoniumzusatz im Harne die entgegengesetzte Wirkung ausübt; das so gefundene Plus beträgt einige Zehntel Prozent, bei etwas größerem Salmiakgehalt sind daher die so ermittelten Resultate unbrauchbar. — III. Zur Harnsäurebestimmung. Bei Verss. mit Piperazin und Lysidin zeigte sich, daß diese Medikamente ohne merklichen Einfluß auf die Bestimmungen sind, wenn auch auf Zusatz dieser Präparate immer eine starke Trübung, offenbar durch das Ausfallen von Erdphosphaten bedingt, eintrat. Bei Jodkaliumzusatz ist sehr sorgfältiges Arbeiten nötig, um richtige, nicht zu niedrige Zahlen zu finden. (Z. anal. Ch. 36. 776—84. Chem. Lab. d. pathologischen Instituts zu Berlin.) ROTH.

Victor Vedrödi, *Über die Methoden der Feinheitsbestimmung der Mehls.* Vf. hat schon früher angegeben, daß der Aschengehalt der Mehle zum Feinheitsgrade derselben in einem bestimmten Verhältnisse steht und um so größer ist, je mehr Kleienbestandteile dieselben enthalten, also je geringwertiger sie sind, daß man also den Feinheitsgrad aus dem Aschengehalte bestimmen kann. Hiergegen wurde von anderer Seite geltend gemacht, daß der Aschengehalt der Mehle wesentlich durch den von den Mühlsteinen herrührenden Sand beeinflusst wurde, und statt dessen der Ölgehalt der Mehle als Maßstab für den Feinheitsgrad derselben vorgeschlagen. Vf. macht nun eine große Reihe von Verss., um sich zu überzeugen, welche von beiden Methoden zuverlässiger sei, und gelangt zu dem Resultate, daß die von ihm vorgeschlagene Methode der anderen bei weitem vorzuziehen sei. Zudem ist die Aschenbestimmung, die im Porzellantiegel im Muffelofen vorgenommen wird, viel einfacher. (Z. anal. Ch. 37. 87—92.) POSNER.

Technische Chemie.

B. Hammerschmidt u. Joh. Hess, *Zur Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff auf elektrolytischem Wege.* Vf. führt die verschiedenen Verff. an, welche bisher zur Sauerstoffdarst. im Großen überhaupt empfohlen worden sind. Wenn es sich nicht um die Gewinnung von 100%ig. Sauerstoff handelt, so führen Methoden, wie das Bariumsuperoxyverfahren oder das LINDE'sche Verflüssigungsverf., zum Ziele. Reinen Sauerstoff liefern dagegen nur die elektrolytischen Methoden. Letztere lassen sich in zwei Gruppen teilen: 1. In solche, welche die gleichzeitige, aber getrennte Sauerstoff- und Wasserstoffentw. ermöglichen, und 2. in solche, welche nur die Gewinnung von Sauerstoff bezwecken u. das Auftreten von Wasserstoff durch Depolarisation zu vermeiden suchen. Die zweite Gruppe genügt im allgemeinen den technischen Anforderungen nicht, wie Vf. näher ausführt; von den Vorschlägen zur elektrolytischen Wasserzersetzung, welche der ersten Gruppe angehören, sind zur industriellen Verwendung nur die von der Elektrizitätsaktiengesellschaft vormals SCHUCKERT & Co. gelangt. In den App. dieser Gesellschaft, welche aus Eisen und Hartgummi konstruiert sind, wird eine alkal. Lsg. elektrolysiert. Jedes Bad faßt 50—60 l Ätznatronlg., 200 Amp., 2,7—2,8 Volt. Die Temperatur hält sich durch die Stromwärme auf 60°. Die Bäder besitzen unporöse Scheidewände; jede einzelne

Zelle bildet mit der Elektrode und der dazu gehörigen Vorrichtung zum Aufsaugen des Gases ein bequemes auswechselbares Ganze. Die App. erfordern fast gar keine Bedienung. Eine Rentabilitätsrechnung zeigt, daß die elektrolytische Sauerstoff- und Wasserstoffgewinnung sich ohne weiteres da als rentabel erweisen wird, wo bis jetzt diese Gase in komprimiertem Zustande verwendet, bezw. gekauft wurden. (Chem.-Ztg. 22. 123—24. 16/2.) MEYER.

Konrad W. Jurisch, Ätznatron. Die Frage nach der Ursache des grauen Kernes im Inneren eines Fasses Ätznatrons wird durch folgende vergleichende Analysen Vf.'s aus dem Jahre 1887 aufgehell't. I. und II. sind Muster aus dem reinweißen Mantel, Ib. und IIb. Muster aus dem Kern je eines Fasses, von dem bei b. nur graue Stücke zur Analyse verwendet wurden.

	I. Prozente	Ib. Prozente	II. Prozente	IIb. Prozente
NaOH	86,740	86,248	84,220	84,174
Na ₂ CO ₃	6,157	5,874	8,353	6,807
Na ₂ SiO ₄	0,818	1,229	0,831	1,669
NaCl	3,979	3,804	4,692	4,456
Na ₂ SO ₄	2,747	2,522	3,381	2,900
Na ₂ SO ₃	0,034	0,019	0,003	0,001
Na ₂ S ₂ O ₃	0	Spur	0,002	0,001
Na ₂ S	0,001	0,001	0	0
Fe ₂ O ₃	0,002	0,023	0,002	0,016
Al ₂ O ₃	0,001	0,016	0,008	0,018
Mn ₂ O ₃	0,004	0,006	0,007	0,017
CaO	0,005	0,093	0,013	0,174
MgO	0,002	0,011	0,006	0,006
KCl	(nicht bestimmt)	—	CuO —	0,007

Der Kern charakterisiert sich also dadurch, daß in ihm die erdigen u. metallischen Verunreinigungen in ca. zehnfach größerer Menge vorhanden sind, als im Mantel. CuO von IIb. stammt aus dem ROBERT-App. Um den Kern möglichst zum Verschwinden zu bringen, muß man das fertig geschm. Ätznatron möglichst gut klären lassen und dafür sorgen, daß der Bodensatz während des Ausschöpfens nicht aufgerührt wird. (Z. angew. Ch. 1898. 174—76. 22/2. Charlottenburg.) HEFELMANN.

Konrad W. Jurisch, Fabrikation von Chlorbarium und Blanc fixe. Vf. teilt Analysen von Witherit, Chlorbarium und Blanc fixe-Paste mit. Die Materialien stammen aus einer nordfranzösischen Fabrik, wo im Jahre 1882 Witherit in Salzg., die unreine Chlorbariumlsg. möglichst von Eisen befreit und zur Krystallisation eingedampft oder durch Zusatz von Schwefels. zu Blanc fixe verarbeitet wurde. Das krystallisierte BaCl₂ + 2H₂O enthielt 1,90% CaCl₂. (Z. angew. Ch. 1898. 198 bis 199. 1/3.) MEYER.

Konrad W. Jurisch, Analysen einiger Rohmaterialien der Glasfabrikation. Vf. teilt Analysen von Rohmaterialien der Glashütte Würbenthal (im Glatzer Gebirge) mit. Diese Analysen stammen aus dem Jahre 1885 u. beziehen sich auf Pottasche, Soda (beanstandet wegen eines Fe-Gehaltes von 0,03%), halbgebrannte Kreide und gereinigten Sand mit 99,7% SiO₂. (Z. angew. Ch. 1898. 198. 1/3.) MEYER.

Karl Zulkowski, Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes. Es ist unmöglich, dem Gange dieser sehr beachtenswerten und für die Praxis wichtigen Experimentaluntersuchung im einzelnen referierend zu folgen. Es seien daher hier nur die Schlußbetrachtungen wiedergegeben, welche der Vf. folgendermaßen formuliert:

1. Die für die Cementezeugung tauglichen Hochofenschlacken sind hochbasische Metasilikate, deren leicht stattfindende Selbstzersetzung nur durch plötzliche Abkühlung (Granulierung) hintangehalten werden kann.

2. Zuzufolge ihrer anhydridartigen Konstitution haben sie das Bestreben, Wasser zu binden, u. dieses Lösen wird wesentlich unterstützt durch die Ggw. von alkal. Substanzen, wie z. B. der alkal. Erden u. Alkalien, ohne daß dieselben hierbei eine chemische Verb. eingehen. Silikate dieser Art bezeichne ich mit dem Namen Hydraulite.

3. Bei langsamer Abkühlung solcher Schlacken findet eine intramolekulare Zers., eine Entmischung der gebildeten Metasilikate oder Hydraulite in geringerem oder größerem Maße statt, wodurch das Ganze ungleichartig wird und sich dadurch erkennen läßt, daß schwache Essigs. die einzelnen Bestandteile nicht in jenem Verhältnisse 1., in welchem sie in der Schlacke enthalten sind.

4. Die Wasserbindung der gepulverten hochbasischen Metasilikate ist mit einer Formveränderung u. Volumvermehrung der Körnchen verknüpft, wodurch dieselben alle vorhandenen Hohlräume ausfüllen, sich neben- und übereinander lagern und so allmählich zu kompakten Massen erstarren.

5. Die durch allmähliche Abkühlung erstarrten Schlacken, die nur gewisse Komponenten oder isomere Verbb. obiger Metasilikate enthalten, besitzen nicht die sub 2 und 4 angeführten Eigenschaften der Hydraulite und liefern somit keine hydraulischen Bindemittel.

6. Der Portlandcement ist wie der Schlackencement ein Gemisch eines der granulierten Hochofenschlacke analogen Hydraulites mit so viel Ätzkalk, als beim Brennen unverbunden zurückbleibt. Der Unterschied zwischen beiden besteht nur darin, daß beim Schlackencement der notwendige Ätzkalk in Form von Kalkhydrat zugesetzt werden muß.

7. Der Ätzkalk des Portlandcements läßt sich durch kein chemisches Agens quantitativ entziehen und seine Ggw. nur indirekt darthun.

8. Dem Portlandcemente kann man den Kalk durch eine besondere Behandlung mit salzsaurem W. in größerer oder geringerer Menge entziehen und dadurch die hydraulischen Eigenschaften in demselben Grade vermindern. Der so erhaltene Rest verhält sich wie die hochbasische Hochofenschlacke, d. h. er vermag in Ggw. von alkal. Substanzen zu erhärten, ohne dieselben chemisch zu binden.

9. Da jedoch diese Entkalkung auf nassem Wege erfolgt, findet schon eine teilweise Hydratisierung statt, so daß der entkalkte Rest niemals die Festigkeit des ursprünglichen Portlandcements erhalten kann. (Chem. Ind. 21. 69—79 u. 96—101. 15/2. u. 1/3. Prag. Chem. Technolog. Lab. der k. k. deutschen techn. Hochschule.) MEYER.

Polieren des Aluminiums. Über Aluminiumpolitur teilt Alumin. World Folgendes mit: Glatte Flächen erhalten Politur durch Polierrot auf der Lederscheibe. Ein in Amerika beliebtes Poliermittel besteht aus 1 Tl. Stearins., 1 Tl. Walkerde und 6 Tln. Trippel; man benutzt es mittels eines Leder oder Lappenballens. Durch eine schnell laufende Stahlkratzbürste kann man Sandgußwaren einen hohen Glanz erteilen und die durch zu heißes Metall hervorgebrachten gelben Streifen entfernen; für größere Glätte verwendet man feine Bürsten. Das rauhe, gekörnte Äußere, welches die Gegenstände hierbei erhalten, bringt oft einen gefälligen Eindruck hervor. Zum Polieren von Hand wird eine Mischung von Vaseline mit Kerosinöl oder eine Lsg. von 35 g Boraxpulver in 1 l heißem, mit einigen Tropfen Ammoniak versetztem W. gebraucht. An der Drehbank soll es von Vorteil sein, wenn der Polierer mit den Fingern der linken Hand ein mit genannter Mischung angefeuchtetes Stück Flanell gegen das zu polierende Stück drückt; letzteres bedarf des Schmierens um so mehr, je schneller gedreht wird. Die Reinigung von Fett und Schmutz geschieht

am besten durch Eintauchen in Benzin. Um die dem Aluminium eigene, schön weiße Farbe hervortreten zu lassen, soll man das Aluminiumstück in eine starke Lsg. von Ätznatron oder Ätzkali tauchen, es darauf in ein Bad, das aus 2 Teilen konz. Salpeters. u. 1 Teil konz. Schwefels. besteht, bringen, dann in reine Salpeters. und schließlich in durch W. verd. Essig. Nach einem Abspülen durch W. trocknet man in h. Sägespänen u. poliert noch, so weit nötig, mit dem Polierstahl. (Alumin. World; DINGL. Pol. J. 307. 216.)

ARENDT.

E. Simonsen, *Spiritus aus Cellulose und Holz*. Kapitel I. der Abhandlung enthält allgemeine Bemerkungen über die bisher über das vom Vf. bearbeitete interessante Thema vorliegende Litteratur. Es ergibt sich, daß dieselbe recht dürftig ist und die in Frage kommenden Verhältnisse mehr qualitativ als quantitativ ins Auge faßt. Es fehlen systematische Unterss. über Wassermenge, Druck, Säuremenge und Zeitaufwand bei der Inversion. Vf. ist bei seinen Verss. in der Weise vorgegangen, daß er zuerst reine Cellulose, dann Holz der Inversion unterworfen u. dann die Zuckerausbeute bestimmt hat. Aus beiden Versuchsreihen mußte sich dann auch der Einfluß ergeben, welchen die inkrustierenden Substanzen des Holzes auf den Gang der Inversion ausüben. Es wurden demnach einerseits lufttrockene Sulfitcellulose, andererseits Sägespäne verarbeitet. Die Verss. wurden in einem MUENCKE'schen Autoklaven mit je 40 g Cellulose oder 100 g Sägespänen ausgeführt. Das Bleigefäß, in welchem sich das Material befand, war mit einem Wassermantel umgeben, um tiefergehende Zers. durch direkte Einw. der Flamme zu vermeiden. Die invertierte M. wurde ausgepresst u. gewaschen u. die Fl. neutralisiert u. mit FEHLING'scher Lsg. titriert. Die gelbe bis braune Lauge roch bei Cellulose angenehm, schwach vanillinartig, bei Holz erinnerte der Geruch bisweilen an Furfurol. (Forts. folgt.) (Z. angew. Ch. 1898. 195—96. 1/3.)

MEYER.

V. Martinand, *Über die Darstellung von Weißweinen mittels roter Weintrauben*. (Auszug). Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. besteht darin, daß 1. den Trauben so viel Most wie möglich entzogen wird, 2. die Gärung des Mostes durch Abkühlen verhindert wird, 3. der Most bis zur Entfärbung mit Luft behandelt wird, 4. der Most filtriert und vergoren wird. Wenn bei dem Most sich durch Gärung bereits mehrere Volumprocente A. gebildet haben, wird er durch die Lüftung nicht mehr entfärbt. Der entfärbte Most wird bei der Vergärung wieder gefärbt; wenn man die Schalen und die oxydierten Prodd. nicht vorher entfernt. (C. r. d. l'Acad. sciences. 126. 656. [28/2.*].)

HESSER.

O. Bach, *Über Firnis und Leinöl*. Leinöl enthält nach SCHÄDLER 1,1% Unverseifbares, während Vf. in einer Firnisprobe 6,25% ermittelte. Bei Bestimmung des Unverseifbaren in verschiedenen Leinöl- und Firnisarten des Handels ergab sich folgendes: Warmgeschlagenes Leinöl 0,32—0,92%; k. geschlagenes Leinöl 0,42%; Extraktöl 0,61—0,90%; haltisches Leinöl (9 Jahre alt) 0,88%; gekochter Firnis 0,43—0,74%, Firnis, k. bereitet 0,95—1,71% und Standöl 1,0%. Ein Leinöl mit 0,45% Unverseifbarem lieferte einen gekochten Firnis mit 0,88% und einen mit 5% Mn-Resinat hergestellten Resinatfirnis mit 1,71% Unverseifbarem. Da Resinatfirnisse nur 2—3% Resinatzusatz erhalten, so werden auch diese nur < 2% Unverseifbares enthalten, falls sie unverfälscht sind. (Z. f. öf. Ch. 4. 168—70. 8./2. [1. Dez. 1897. Chemnitz] Leipzig.)

HEFELMANN.

P. Sisley, *Über die Zersetzung der Gerbstoff-(Tannin-)Beizen*. Dieselbe kann hervorgerufen werden: 1. Durch oxydierende Wirkung der Luft, wobei sich die Tanninlsgg. dunkel färben. Vorher gekochte Lsgg. sind relativ beständiger, was darauf hindeutet, daß in den Galläpfeln ein die Oxydation beförderndes Ferment vorhanden ist. Die Zers. wächst mit der Verd. und mit der Temperatur. Zur

Hintanhaltung der Zers. hat sich einigermaßen die SO_2 bewährt, aber auch nur bei nicht zu verd. Lsgg. — 2. Erheblich größere Verluste an Tannin kann die Ggw. von Bakterien hervorrufen, für die es ein sehr geeigneter Nährboden ist. Zur Konservierung empfiehlt sich ein Zusatz von 1 g pro Liter an Bors. Dieselbe ist später beim Färben völlig unschädlich. (Färberzeitung 9. 60—61.) MUHLERT.

C. A. Otto, *Brillantschwarz in der Wollfärberei*. Verwendbar für solche Hüte, welche erst gefärbt und dann gesteift werden. Es ist tragecht, giebt den Stumpfen weichen Griff u. hohen Glanz und hält Dekatur u. Pressen gut aus, leidet dagegen bei dem Schwenken der gesteiften Ware mit Soda und Salmiakgeist. Die Hüte müssen daher nachher noch einmal gefärbt werden. (Färberzeitung 9. 52.) MUHLERT.

R. Colson, *Einfluss der Diffusion der Bestandteile des Entwicklers auf die photographische Entwicklung*. Erwärmt man die Rückseite einer in der Entwicklungsf. befindlichen Platte mit der Hand oder einem warmen Gegenstande, so wird die Reduktion des Bromsilbers an den erwärmten Stellen verstärkt, während durch Diffusion aus den benachbarten Stellen der Entwickler in die erwärmten Stellen strömt, weil dort der früher gleichmäßig verteilte Entwickler am stärksten verbraucht worden ist. Infolgedessen sind die erwärmten Stellen sehr dunkel, die benachbarten sehr hell. Etwas Ähnliches geht vor, wenn man eine belichtete Platte entwickelt, ohne das Bad zu bewegen. An den Stellen, die Licht erhalten haben, wird der Entwickler schnell verbraucht. An der Grenze zwischen Licht und Schatten zieht die stark belichtete Stelle durch Diffusion den Entwickler aus der benachbarten schwächer belichteten Stelle, wo er nur wenig verbraucht ist. Daher wird das Bild an der Grenze in dem belichteten Teil stärker geschwärzt, als im Inneren der stark belichteten Stelle, wohin neue entwickelnde Substanz durch Diffusion nicht gelangen kann. Umgekehrt ist die schwächer belichtete Stelle an der Grenze heller, als im Inneren, weil sie an der Grenze durch Diffusion Entwicklungsfähigkeit verloren hat. Auch in einem bewegten Bade kann diese Erscheinung auftreten, wenn der Entwickler sehr schnell wirkt.

Wenn man auf einer Platte ein latentes Bild hergestellt hat u. die Platte, ohne sie zu bewegen, in einem Entwickler einer anderen Platte gegenüberstellt, die nur einen mäßigen Schleier erhalten hat, so kann man unter Umständen ein Negativ des Bildes auf der zweiten Platte erhalten. Dies tritt dann ein, wenn der Zwischenraum weniger als 1 mm beträgt. Auch diese Erscheinung wird durch Diffusion erklärt. Diese bewirkt, daß den den belichteten Stellen gegenüberliegenden Teilen der nur mit Schleier versehenen Platte Entwicklungsf. entzogen wird, so daß der Schleier an diesen Stellen nicht voll entwickelt wird. Es kommt hinzu, daß sich an den belichteten Stellen der einen Platte viel Bromkalium bildet, welches verzögernd auf die Entw. der gegenüberliegenden Stellen der anderen Platte wirkt. Man kann dies Verhalten benutzen, indem man die Entw. nach Belieben variiert, ohne die Zus. des Bades zu ändern. Man bedeckt die exponierte Platte in dem Bade mehr oder minder lange Zeit mit einer Glasplatte und bewirkt dadurch eine Schwächung der Entw. durch Verminderung der Konzentration des Entwicklers u. Vermehrung des Bromkaliums über der Platte. Durch die Erscheinungen an der Grenze zwischen Licht und Schatten im ruhigen Bade können die Umrisse scharf herausgearbeitet werden. Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß manche Beobachtungen, namentlich im Gebiet der Röntgenstrahlen, durch Vorgänge bei der Entw. besser gedeutet werden können, als durch den Gang der Strahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 470—73. [7/2.*]) BODLÄNDER.

J. A. Montpellier, *Guttapercha*. Außer etwaigen Verunreinigungen und W. setzt sich die Guttapercha aus drei Körpern zusammen: Gutta, Fluavil und Alban.
II. 1. 53

Gutta, der wesentlichste Bestandteil (40–85 %) wird durch Fällung der Chlf.-Lsg. der Guttapercha mit absol. A. in Form weißer Flocken erhalten und besteht nach OUDEMANS aus 88,24 % C und 11,76 % H, entsprechend der Formel: $C_{30}H_{22}$. — *Fluavil*, ein festes, amorphes Harz, wird aus einer k. bereiteten alkoh. Guttaperchalsg. durch Verdampfen in vacuo bei 100° erhalten. Zus.: 83,33 % C; 11,11 % H und 5,56 % O, entsprechend der Formel $C_{30}H_{22}O$. — *Alban* wird durch Lösen der Guttapercha im sd. A. und langsames Verdunsten dieser Lsg. in Gestalt blättriger Krystalle erhalten, ll. in h. A., swl. in k. A. Zus.: 78,94 % C; 10,53 % H und 10,53 % O. Formel: $C_{30}H_{22}O_2$. — Wertbestimmung der Guttapercha. 0,5 bis 1 g der zerkleinerten Guttapercha wurden in einem kleinen tarierten, auf einem Pt-Konus befindlichen Filter in einem Kölbchen aufgehängt, das mit einer bis zur Hälfte des Konus reichenden A.-Menge gefüllt und mit einem gewöhnlichen Soxhletapp. nebst Rückflußkühler versehen ist. Nach 5–6 stünd. Erhitzen auf dem Sandbade und folgendem Erkalten hängt man den Konus samt Filter in den Extraktionsraum eines zweiten Soxhletapp. auf, indem das Gutta mittels A. ausgewaschen und von den Resten anhaftenden Fluavils und Albans befreit wird. Sodann giebt man Filter samt Inhalt in einen Pt-Tiegel, trocknet bei 100° im CO_2 -Strom und wägt das Gutta. Als Trockenapp. dient ein großer, seitwärts tubulierter und in ein Ölbad tauchender Glasballon, dessen Hals ein doppelt durchbohrter Stopfen verschließt. Die eine Bohrung nimmt das Thermometer auf, die andere das Zuleitungsrohr für die mit $KHCO_3$ gewaschene und mit H_2SO_4 getrocknete CO_2 . Der seitliche Tubus ist mit einem Trockenapp. verbunden, der den Eintritt feuchter Luft beim Erkalten verhindert. — Eine annähernde Trennung von Fluavil u. Alban geschieht wie folgt: Nach Extraktion von 5 g Guttapercha mit sd. A. wird die alkoh. Lsg. bei mäßiger Wärme verdampft, wobei sich zunächst nur Alban ausscheidet, das abfiltriert, getrocknet und gewogen werden kann. — W. wird durch Trocknen von 1 g Guttapercha im CO_2 -Strom bei 100–110° bestimmt (5–6 Stdn.). Verunreinigungen bleiben nach Extraktion mit Chlf. zurück. — Die Asche übersteige nicht 0,5–1 %. (Z. angew. Chem. 1898. 179–81. 22./2.) HEFELMANN.

A. Buntrock, *Über die Einwirkung der Natronlauge auf Wolle*. Es ist eine weit verbreitete, aber irrthümliche Ansicht, daß Wolle von verd. wie von starken Natronlaugen angegriffen u. bald zerstört wird. Thatsächlich wird Wolle von starken Natronlaugen in einer bestimmten Zeit nicht oder nur sehr wenig angegriffen, von verd. Laugen jedoch in der gleichen Zeit sehr stark. Bis zu einer Konzentration von 20° Bé. nimmt die zerstörende Kraft der Laugen mit der Konzentration zu, fällt dann allmählich wieder. Nach Behandlung mit einer Lauge von 42° Bé. hat die Wolle sogar an Festigkeit gewonnen. Erst ein längeres Verweilen als 30 Minuten in dieser Lauge schwächt die Wolle wieder etwas. Ein Zusatz von Glycerin paralyisirt bei dünneren Laugen die Zerstörung bis zu einem gewissen Grade, bei stärkeren erhöht sie noch etwas die Festigkeit der Wollfaser. (Färberzeitung 9. 69–71. Färberei-Lab. von BAYER & Co.) MUHLERT.

A. Fränkel und J. Fasal, *Beschwerden der Seide mit Zinnchloridlösungen*. Vf. suchten festzustellen, worauf es zurückzuführen sei, daß Zinnchloridlsgg., welche mehrmals zur Beschwerung der Seide verwendet u. entsprechend wieder aufgefrischt waren, häufig unregelmäßige Resultate geben. Sie konstatierten, daß die Acidität derartiger alter Lsgg. keine Vermehrung erfahren hat. Die Unters. wird fortgesetzt. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien; Färberzeitung 9. 57–58.) MUHLERT.

Asselot, *Celluloid unverbrennlich zu machen*. Es wird empfohlen, das Celluloid in Aceton zu lösen, u. zwar im Verhältnis von 35 Tln. Celluloid auf 100 Tle. Aceton. Auf 100 Tle. dieser Lsg. werden 10 Tle. einer alkohol. Chlormagnesiumlsg. (50 g auf

150 g A.) zugesetzt, das Ganze innig gemischt und eintrocknen gelassen, wodurch ein völlig unverbrennliches Prod. erhalten wird. (Dtsch. ill. Gew.-Ztg. d. Württ. Gew.-Bl.; DINGL. Pol. J. 307. 216.)

ARENDT.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Leonhard Lederer**, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Darstellung von Jodderivaten des Acetons.* Jod, zu einer wässrigen Lösung von Acetondicarbonsäure gesetzt, bleibt ohne Einwirkung. Wird dagegen die mit Jod versetzte Lösung gelinde erwärmt, so findet unter Kohlensäureentwicklung Rk. statt; hierbei gelingt es indessen kaum, Reaktionsprodd. zu fassen. Dies ist nun nach der vorliegenden Erfindung möglich, wenn man dem Reaktionsgemisch eine den auftretenden Jodwasserstoff bindende Substanz, am besten Jodsäure, zufügt und so dessen störenden Einfluss beseitigt. Je nach der angewendeten Jodmenge entstehen hierbei verschiedene Jodprodukte des Acetons (Perjod-, Pentajod-, Tetrajodaceton etc.). Das Perjodaceton bildet ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das gegen 78° schmilzt und beim Kochen mit W. unter Jodabspaltung in Penta-, bezw. Tetrajodaceton übergeht. Die meisten organischen Lösungsmittel (A., Ä.) spalten ebenfalls Jod aus ihm ab. Durch verd. Natronlauge wird es bereits in der Kälte unter Jodoformbildung zerlegt. Ähnlich verhält sich auch das Pentajodaceton; es schmilzt gegen 164°. Das Dijodaceton schmilzt bei 65–66°. (Patentbl. 19. 40. DRP. 95 440. 1/7. 96.)

R. Combret, Paris, *Verfahren zur Gewinnung klarer und entfärbter, reicher Gerbbrühen.* Man verringert das Lösungsvermögen des Extraktionsw. für die färbenden Substanzen durch Ansäuerung mit Oxals., Schwefels., schwefliger S. oder Salpeters. Nach erfolgter Extraktion des Gerbstoffes wird die S. durch basisch essigsaures Blei neutralisiert, wodurch gleichzeitig eine Klärung erreicht wird. Hatte man Salpeters. zur Ansäuerung benutzt, so ist zur Vervollständigung der Neutralisation außer dem basisch essigsauren Blei noch gallertartiges Thonerdehydrat zu verwenden. (Patentbl. 19. 72. DRP. 95 441. 21/7. 96.)

Alexander Classen, Aachen, *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen mit Acetaldehyd oder Paraldehyd.* Das Verf. ist das gleiche wie bei der Darst. der entsprechenden Formaldehydverb. (Patent 92 259, vgl. C. 97. II. 456), indem man Stärke oder stärkeähnliche Substanzen (Dextrine, Gummi, Pektinstoffe), bezw. die sie enthaltenden Algen und Flechten mit Acetaldehyd oder Paraldehyd auf höhere Temperaturen unter Druck erhitzt und die Reaktionsprodukte durch A. oder ein anderes Lösungsmittel von überschüssigem Aldehyd befreit. Die erhaltenen Verb. stimmen in ihren äußeren Eigenschaften mit den entsprechenden Verb. des Formaldehyds überein; sie haben sich zur Wundbehandlung als sehr geeignet erwiesen, besonders zur Behandlung von Ulcus molle und von tuberkulösen Geschwüren. (Patentbl. 19. 72. DRP. 95 518. 7/1. 97.)

Pierre Ballard, Montpellier, Frankreich, *Verfahren zur Darstellung der Guajakol- und Kreosotphosphorsäureester.* Um zur Behandlung der Tuberkulose über wirksamere Phenolester verfügen zu können, sind neue Ester des Kreosots und des Guajakols, nämlich die Phosphite dieser Körper dargestellt worden. Diese Ester haben einen sehr hohen Phenolgehalt und zeichnen sich von den bisher zur Behandlung der Tuberkulose hergestellten Phenolestern dadurch aus, daß das in denselben vorhandene phosphorhaltige Radikal infolge seiner Mitwirkung bei der Behandlung der Tuberkulose von großem Nutzen ist. Zur Darst. dieser Ester werden 3 Moleküle Guajakol oder Kreosot mit alkoh. Lauge von entsprechendem Gehalt vermischt. Die Phenole können auch in Form ihrer Alkali-(Natron-)Salze in absolutem A. suspendiert werden. Auf das so erhaltene Gemisch läßt man langsam 1 Molekül Phosphortrichlorid einwirken, indem man durch Wasserkühlung dafür sorgt, daß sich das Gemisch nicht erwärmt. Das Guajakolphosphit bildet ein weißes, krystallinisches Pulver mit

schwachem Kreosotgeruch. Es ist ll. in A., A., Chlf., Glycerin und fetten Olen, swl. in W., Bsn. und Aceton, vom Schmelzpunkt 99°. Es enthält 92,25% Guajakol. Kreosotphosphit stellt eine gelbe, dickflüssige M. mit schwachem Kreosotgeruch dar. (Patentbl. 19. 72. DRP. 95 578. 9/10. 96.)

Gustav Tammann, Dorpat, Verfahren zur Gewinnung von Homologen des Naphthalins aus Erdöl. Das Erdöl oder die Destillationsprodd. verschiedener bituminöser Stoffe (mit Ausnahme des Steinkohlenteers) werden bis zur Erschöpfung mit rauchender Schwefels. geschüttelt und die entstandenen Sulfos. einem Strom von überhitztem Wasserdampf ausgesetzt, worauf das übergegangene Kohlenwasserstoffgemisch, welches das Naphthalin und dessen Homologen enthält, nach Reinigung mittels der bekannten Pikrinsäuremethode durch fraktioniertes Destillieren in die einzelnen Bestandteile zerlegt wird. Eine Reinigung kann auch schon durch Krystallisation der Kalksalze der Sulfos. erzielt werden. Neben dem Naphthalin und dem bereits bekannten α - und β -Methylnaphthalin wurden noch ein Dimethyl-, Trimethyl- und ein Tetramethylnaphthalin abgeschieden, die bis jetzt noch nicht bekannt sind. (Patentbl. 19. 73. DRP. 95 579. 3/3. 97.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von fast geruchlosen Verbindungen des Jodoforms mit Eiweißkörpern. Versetzt man eine Eiweißlag. mit einer Jodoformlag. bei Ggw. eines Eiweißfällmittels (z. B. A.), so entsteht ein aus der betreffenden Eiweißart und Jodoform bestehender Nd., aus dem nach dem Trocknen fast die gesamte Menge des Jodoforms mit einem Jodoformlösungsmittel wieder entfernt werden kann. Wird indessen der Nd. einige Stunden auf ca. 120° erhitzt, so verbindet sich die Hauptmenge des Jodoforms, etwa 15%, fest mit dem Eiweiß, so daß das Jodoform mit einem Lösungsmittel nur noch in kleinen Mengen davon zu trennen ist. Das so erhaltene Präparat stellt ein fast geruchlos und sterilisierbares Pulver dar, in welchem die hervorragenden antiseptischen Eigenschaften des Jodoforms voll zur Geltung kommen. (Patentbl. 19. 73. DRP. 95 580. 9/6. 97.)

Ignatz Notkin, Kiew, Verfahren zur Darstellung eines Fermentes (Thyreoidin) aus der Schilddrüse. Der früher zur Unlöslichmachung des Thyreoproteids benutzte starke A. wird durch Ätheralkohol ersetzt; alsdann wird das Proteid mit stark verd. Natronlauge (1:1000) extrahiert. Aus dem Filtrat wird das Ferment durch S. und Ätheralkohol ausgefällt. Die Fällung kann auch durch einen in der Lag. selbst erzeugten voluminösen Nd. von Magnesiumhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd bewerkstelligt werden. (Patentbl. 19. 78 DRP. 95 581. 7/11. 96; Zus.-Pat. zu 91 372. 31/7. 95; vgl. C. 97. II. 153.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Anhydro-p-amidobenzyl- (bezw. -m-toluyll-) alkohol. Behufs Darst. von Anhydro-p-amidobenzyl-, bezw. m-toluyllalkohol aus Anhydroformaldehydanilin, bezw. o-toluidin ist es nicht notwendig, von den fertig gebildeten Anhydroformaldehyd-Verbb. auszugehen, vielmehr tritt die bezeichnete Synthese auch dann ein, wenn Formaldehyd (1 Mol.) u. Anilin (1 Mol.), bezw. o-Toluidin (1 Mol.) bei Ggw. eines Überschlusses starker Minerals. auf einander einwirken. (Patentbl. 19. 89. DRP. 95 600. 15/12. 94.; Zus.-Pat. zu 95 184. 4/12. 94.; vgl. C. 98. I. 541.)

Friedrich Stolz, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon. Wird das von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 713) beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol für sich auf ca. 250° erhitzt, so wandert die Methylgruppe vom Sauerstoff an den Stickstoff, u. es entsteht 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolon. Ebenso verhält sich das 1-Phenyl-3-methyl 5-äthoxypyrazol (Patent 72 824, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. Ref. 282 u. C. 94. I. 847), indem es beim Erhitzen in das 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon übergeht. (Patentbl. 19. 89. DRP. 95 643. 11/4. 97.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Codein. Bei der in dem Patent 92 789 beschriebenen Methylierung des Morphins mittels Diazomethans kann man auch so vorgehen, daß man die B. des Diazomethans und die Methylierung des Morphins zu einer Operation vereinigt, indem man in ein durch Zusatz der berechneten Menge Nitrosomethylmethan zu einer Leg. von Morphin erhaltenes Gemisch langsam eine Leg. einer Base, z. B. eine alkoh. oder wss. Kalilag., einlaufen läßt. Hierbei tritt offenbar das durch Einw. der Base

auf das Nitrosomethylurethan frei werdende Diazomethan in statu nascendi mit dem Morphin in Rk. (Patentbl. 19. 89. DRP. 95 644. 13/4. 97.; Zus.-Pat. zu 92 789. 9/7. 96.; vgl. C. 97. II. 656.)

Nikodem Caro in Berlin und **Adolph Frank** in Charlottenburg. *Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen.* Von der nach dem Hauptpatent nötigen Mitwirkung von Wasserdampf zur B. von Cyaniden aus Carbiden u. Stickstoff kann abgesehen werden, da der inaktive Stickstoff auch auf andere Weise, nämlich durch absichtlich der Reaktionsmasse beigegebene oder darin erzeugte Oxyde zur Cyanbildung angeregt werden kann. (Patentbl. 19. 89. DRP. 95 660. 1/1. 96.; II. Zus.-Pat. zu 88 363. 31/3. 95.; vgl. I. Zus.-Pat. 92 587; C. 97. II. 654.)

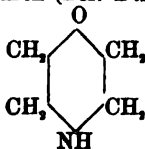
Henri Raymond Vidal, Paris, *Verfahren zur Herstellung von p-Amidophenol.* Während bei der Einw. von Schwefelnatrium allein auf Oxyazobenzol oder p-Nitrophenol neben p-Amidophenol stets große Mengen von Nebenprodd. erhalten werden, kann man durch Anwendung von Schwefelnatrium mit Ätznatron die Ausbeuten an p-Amidophenol wesentlich erhöhen, indem dadurch die B. der Nebenprodd. verhindert wird. (Patentbl. 19. 105. DRP. 95 755. 12/3. 97.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung einer p-Dimethylamidobenzaldehydsulfosäure.* p-Dimethylamidobenzaldehyd wird bei ca. 170° mit rauchender Schwefels. behandelt. Das Calciumsalz der neuen Sulfos. ist ein in W. lösliches Pulver. Die Sulfos. ist in gleichem Maße wie der nicht sulfurierte Aldehyd zur B. von Derivaten des Triphenylmethans befähigt. (Patentbl. 19. 105. DRP. 95 829. 31/3. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren.* Primäre aromatische Amine werden glatt in Sulfins. übergeführt, wenn man sie in schwefelsaurer Lsg. diazotiert und die Diazolsg. bei Anwesenheit von schwefliger S. mit Kupferpulver (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1218 u. 25. 1086) versetzt. Die Rk. verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß sich aus dem Diazosulfat ein Diazosulfit bildet, welchem durch die schweflige S. oder das Kupfer ein Atom Sauerstoff entzogen wird, während gleichzeitig durch das Kupfer der Diazostickstoff eliminiert wird. Die Sulfins. sollen zur Herstellung von Heilmitteln und Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. 19. 105. DRP. 95 830. 13/11. 96.)

Ernst Täuber, Berlin. *Verfahren zur Herstellung von Homatropin.* Durch ein geschmolzenes, auf etwa 110—120° erwärmtes, wasserfreies oder wasserhaltiges Gemisch von Tropin u. Mandels. wird ein kräftiger Strom von Salzsäuregas hindurchgeleitet und das Reaktionsgemisch in bekannter Weise verarbeitet. Die Ausbeute an Homatropin ist auf diese Weise besser als nach dem bekannten LADENBURG'schen Verfahren, (LIEBIG's Ann. 217. 82). (Patentbl. 19. 105. DRP. 95 853. 3/5. 96.)

L. Knorr, Jena, *Verfahren zur direkten Darstellung von Morpholinen aus Dioxäthylaminen.* Die Dioxäthylamine können durch direkte Wasserentziehung in ihre Anhydride, die Morpholine, verwandelt werden, wenn man sie mit geeigneten Kondensationsmitteln, wie z. B. Phosphora, Phosphorpentoxyd, Essigsäureanhydrid, am besten aber mit mäßig verd. Schwefels. (etwa 70%) auf Temperaturen zwischen 100 und 200° erhitzt. Die Morpholine werden nach der neuen Methode reiner und mit besserer Ausbeute gewonnen, als nach dem von dem Erfinder früher angegebenen Verfahren (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 2083). Auch die Stammsubstanz der Morpholine, das Morpholin selbst, dem nebenstehende Formel zukommt, kann nach der neuen Methode aus Dioxäthylamin erhalten werden; es siedet konstant bei 128° (unkorrigiert) und besitzt einen charakteristischen, an Äthylendiamin und Piperidin erinnernden Geruch. (Patentbl. 19. 106. DRP. 95 854. 30/3. 97.)



Anstriche. E. Cramer, Berlin, *Behandlung von frischem Cement-Estrich, um harz- und ölhaltige Anstriche darauf haltbar zu machen.* Die harz- oder ölhaltigen Anstriche werden auf dem Cement-Estrich dadurch haltbar gemacht, daß man diesen mit einer Lsg. von saurem schwefligsauren Kalk behandelt. (Patentbl. 19. 43. DRP. 95 442. 19/1. 97.)

Farbstoffe. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung blauer bis graublauer beizenfärbender Anthracenfarbstoffe. An Stelle des Ammoniaks lassen sich im Verfahren des Hauptpatentes auch substituierte Ammoniakbasen, z. B. Methylamin, Diäthylamin, ferner aromatische Amine, insbesondere Anilin und o-Toluidin verwenden. Man erhält so gleichfalls blaue bis grünblaue, in W. wl. Farbstoffe, welche denjenigen des Hauptpatentes sehr ähnlich sind. (Patentbl. 18. 172. DRP. 90 720. 9/8. 92.; Zus.-Pat. zu 77 721. 24/7. 92.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28; Ref. 127; C. 95. I. 310.)

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines roten basischen Azinfarbstoffes. Beim Verschmelzen von Benzolazo- α -naphtylamin- β_1 -monosulfos. mit Anilin und α -Naphtylamin bei Wasserbadtemperatur wird ein wasserlöslicher roter Farbstoff erhalten, dessen alkoh. Lsg. sich durch eine prachtvolle u. intensiv gelbrote Fluoreszenz auszeichnet. Auf tannierter Baumwolle erzeugt der Farbstoff bläulichrote Töne von bemerkenswerter Lichtechtheit. (Patentbl. 19. 57. DRP. 95 189. 8/10. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Chinizarinhydrür. Läßt man auf die Prodd., welche nach dem Verfahren der Patentschrift 86 150 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 371; C. 96. II. 407) durch Zusammentreten von 1 Mol. Purpurin mit 1 Mol. einer aromatischen Base entstehen, Reduktionsmittel einwirken, so erhält man leicht und glatt das Chinizarinhydrür, welches nach dem Verfahren des Hauptpatentes auf anderem Wege erhalten u. dort als Leukochinizarin II bezeichnet ist. (Patentbl. 19. 76. DRP. 95 271. 29/12. 96.; Zus.-Pat. zu 89 027. 13/10. 95.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29; Ref. 1029.)

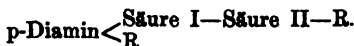
Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Polyoxyfarbstoffen mit Amidonaphtolsulfosäuren. In dem Verfahren des Patentes 86 110 (C. 96. II. 328 und Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 399), nach welchem Farbstoffe mit dem Komplex:



erhalten werden, kann man an Stelle von einem Molekül der beiden γ -S. eine andere Amidonaphtolsulfos. anwenden. Die neuen Farbstoffe entstehen aus den so erhältlichen Zwischenprodd. entweder durch unmittelbare Kombination mit einem Phenol oder Amin — ein Verfahren, das zu folgenden Farbstoffen führt:



Oder aber die Zwischenkörper werden zunächst nochmals diazotiert und dann erst mit Aminen oder Phenolen verbunden. Man gelangt in diesem Falle zu Farbstoffen von der Zusammensetzung:



In ihrem allgemeinen Verhalten schliessen sich die verschiedenen Kombinationen vollständig denjenigen der Patentschrift 86 110 an; auch sie färben die ungebeiste Baumwolle blauschwarz bis tiefschwarz. (Patentbl. 19. 43. DRP. 95 415. 6/12. 94.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Saframinazonaphtolen. Während die Kuppelung von Diazosafranin mit β -Naphtol in alkal. Lsg. bekanntlich zu unlöslichen Farbstoffen führt, hat sich gezeigt, daß bei der Einw. von Diazosafranin auf in W. suspendiertes β -Naphtol bei Ggw. von überschüssigem Ammoniak sofort Kuppelung eintritt unter B. eines löslichen Farbstoffes. Hauptbedingung bei diesem Verf. ist, daß man das β -Naphtol in frisch gefällter Form und in sehr fein verteilter Suspension zur Verwendung bringt. Der Farbstoff aus Diazosafranin T löst sich leicht in h. W. und kann durch Umlösen und Aussalzen vollkommen rein erhalten werden. Er färbt tannierte Baumwolle rotblau. Ähnliche blaue, blauviolette bis grünblaue Farbstoffe werden in der gleichen Weise auch aus den übrigen diazotierbaren Safraninen erhalten. (Patentbl. 19. 43. DRP. 95 483. 13/2. 96.)

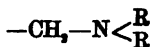
Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Anthracenfarbstoffe. Die im Hauptpatent beschriebene Eigenschaft gewisser Anthrachinonderivate, durch Behandeln mit Sulfiden oder Poly-sulfiden der Alkalien in Farbstoffe überzugehen, welche Baumwolle in k. Bade direkt schwarz färben, kommt nach den neueren Unterss. den Anthrachinonderivaten allgemein zu, gleichviel ob in diesen eine Nitrogruppe (Nitrooxyanthrachinon) oder Halogen-atome (β -Dibromanthrachinon) oder Hydroxyle (Alizarin, Hexaoxyanthrachinon) oder lediglich Sulfogruppen (Anthrachinonsulfosäuren) enthalten sind. Die besten Resultate haben bis jetzt Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Hexaoxyanthrachinon, Anthrachinonmonosulfosäure, Anthrachinon- β -disulfosäure, Anthrachinon- α -disulfosäure, β -Nitroalizarin und β -Dibromanthrachinon ergeben, während das Anthrachinon selbst nur mangelhaft reagiert. (Patentbl. 19. 76. DRP. 95484. 2/6. 96.; Zus.-Pat. zu 91508. 18/6. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe. Die Reduktion des Purpurins zu Leukochininizarin u. die Kondensation des letzteren zu den Leuko-verbb. der grünen Farbstoffe nach dem Verf. des Hauptpatentes, kann man in einer einzigen Operation vereinigen. Desgleichen kann man das in der Patentschrift Nr. 95271 (s. oben) beschriebene Verf. zur Darst. von Leukochininizarin aus den Kondensationsprodd. von 1 Mol. Purpurin und 1 Mol. Alphylamin u. die Darstellung der Leukoverbb. der grünen Farbstoffe in einer Operation ausführen. Es geschieht dies in der Weise, daß man das Purpurin, bezw. dessen Kondensationsprodd. mit 1 Mol. eines Alphylamins zunächst durch Zusatz von Reduktionsmitteln zu Leukochininizarin reduziert u. nachher durch Zusatz von Kondensationsmitteln mit aromatischen Aminen kondensiert. (Patentbl. 19. 76. DRP. 95494. 29/12. 96.; Zus.-Pat. zu 91152. 11/3. 96.; vgl. III. Zus.-Pat. 94396; C. 98. I. 543.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen. Basische Disazofarbstoffe, welche die technisch wertvolle Eigenschaft besitzen, nicht nur tannierte Baumwolle, sondern auch Baumwolle neben Wolle im sauren Bad zu färben, erhält man, wenn man als eine der Kuppelungskomponenten die in den Patentschriften 87997 u. 88557 beschriebenen Amidoammoniumbasen verwendet (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 749 und 891. C. 96. II. 1069.) Die neuen Farbstoffe werden hergestellt, indem man

1. Amidoazofarbstoffe, die dargestellt sind durch Einw. diazotierter Amidoammoniumbasen auf primäre Amine, diazotiert und mit anderen Komponenten, wie z. B. Resorcin, Naphtol, m-Phenylendiamin, β -Phenylnaphtylamin umsetzt, oder
2. indem man kuppelungsfähige Monoazofarbstoffe mit diazotierten Amidoammoniumbasen umsetzt, oder
3. indem man kuppelungsfähige Azofarbstoffe, die schon eine Amidoammoniumbase als Komponente enthalten, mit Diazoverbb. umsetzt. Die erhaltenen Farbstoffe sind braune bis schwarze Pulver, welche sich in W. mit violetter bis rotbrauner Farbe lösen. (Patentbl. 19. 76. DRP. 95530. 19/3. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung basischer Azofarbstoffe. Wenn man Azofarbstoffe, die eine freie Hydroxylgruppe enthalten, nach dem Verf. des Patentes 92309, bezw. demjenigen des Patentes 89979 (vgl. C. 97. II. 509, bezw. I. 576) mit Formaldehyd bei Ggw. eines sekundären Amins der Fettreihe behandelt, so tritt die Gruppe:



in das Molekül des Azofarbstoffes ein, wodurch letzterer den Charakter eines basischen Farbstoffes erhält. Die so entstehenden basischen Farbstoffe färben tannierte Baumwolle in lebhaften und säureechten Nüancen an. Diese Nüancen stimmen im wesentlichen mit denen der zu Grunde liegenden Azofarbstoffe überein. (Patentbl. 19. 76. DRP. 95546. 7/7. 95.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von grünen stickstoffhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe. Die in der Patentschrift 91152 (vgl. C. 97. I. 1190) beschriebenen, durch Kondensation von Leukoxyanthrachinonen

mit primären aromatischen Aminen erhaltenen Leukoverbb. lassen sich durch Oxydation leicht in die entsprechenden, in der Patentschrift 91150 (vgl. C. 97. I. 1189) beschriebenen Farbstoffe überführen. Die Oxydation kann in der verschiedensten Weise bewerkstelligt werden, z. B. in saurer Leg. durch Braunstein und Schwefelsäure oder auch in alkal. Leg. durch Hindurchleiten von Luft. (Patentbl. 19. 77. DRP. 95547. 11/3. 96.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a/M., Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen mittels β_1 -Äthylamido- α_2 -naphthol- β_2 -sulfosäure. Als besonders wertvolle Komponente für die Darst. von Azofarbstoffen hat sich die Äthylamidonaphtholsulfosäure erwiesen. Die von dieser derivierenden Azofarbstoffe zeigen nämlich nicht nur eine sehr klare Nüance, sondern auch eine auffallende Affinität zur Baumwollfaser. Es kommen hier vor allen Dingen diejenigen Disazofarbstoffe in Betracht, welche α -Naphthylamin in Mittelstellung enthalten. Bei Anwendung von Äthylamidonaphtholsulfos. in Endstellung resultieren so sekundäre Disazofarbstoffe von sehr rein violetter Nüance mit schön blauer Übersicht, welche sich in Bezug auf Affinität zur Baumwollfaser durch nichts von den bis jetzt bekannten violetten Tetrazofarbstoffen unterscheiden, dieselben aber durch ihre Reinheit u. Beständigkeit übertreffen. Die zu Grunde liegende Äthylamidonaphtholsulfos. lässt sich sich entweder direkt aus Äthyl- β -naphthylamin oder besser aus dessen α_2 - oder β_2 -Monosulfos. gewinnen. (Patentbl. 19. 91. DRP. 95624. 11/7. 95.)

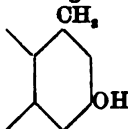
Druckfehlerberichtigung.

Zu Band 1897. II.

- S. 898 Z. 6 v. u. statt: „Benzylphenylhydrazons lies:
 „Benzylphenylhydrazins“.
 „ 1072 Z. 5 u. 2 v. u. } statt: „Phenanthrachinon“ lies:
 „ 1073 Z. 4, 5 10 v. o. } „Phenanthrenchinon“.
 „ 1074 Z. 2, 16, 17, 20 v. o. }

Zu Band 1898 I.

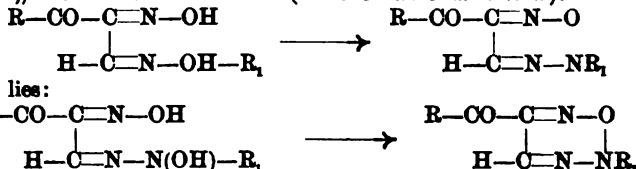
- „ 7 in Formel XVI. ergänze eine CH_3 -Gruppe:



- „ 8 Z. 6 v. u. der Textschrift statt: rotviolette lies:
 „blauviolette“.

- „ 10 Z. 5 v. o. statt: Benzoflavins lies: „Chrysanilins“.

- „ 93 statt der Formeln (zwischen Z. 5 u. 4 v. u.):



- S. 193 Z. 22, 16 u. 15 v. u. statt: Methanol lies: „Methanal“.

Z. 21 v. u. statt: Methylalkohol lies: „Methanal“.

Z. 3 v. u. statt: „NH“ in der Formel lies: „OH“.

- „ 589 Z. 19 v. u. nach DRP. ergänze: 94518.

- „ 592 Z. 16 v. o. statt: 84866 lies: 94866.

Schluss der Redaktion: den 14. März 1898.

Apparate.

Rudolf L. Steinlen, *Über einen leicht herzustellenden Vakuumfraktionierapparat.*

An dem ausgezogenen Halse *a* eines DRECHSLER'schen Siedekolbens befindet sich ein mit weiter Öffnung versehener Hahn *b*, dessen unteres Ende *c* umgebogen ist u. in einem glatt durchbohrten, mit einer konz., durch Zerfließen an der Luft erhaltenen CaCl_2 -Lsg. sorgfältig geschmierten Kautschukpfropfen steckt. Das Rohr *d* sitzt im eingeschliffenen Stöpsel *e* und dient zur Aufnahme des Kühlers. *f* trägt einen Dreiweghahn *g* und ein T-Rohr mit Kautschukröhren und zwei Quetschhähnen. Das Destillat wird in Probierröhrchen aufgefangen, die in einem ringförmigen Gestelle stehen, dessen Scheibe *h* abnehmbar ist, um statt der Röhrchen Bechergläser auf-

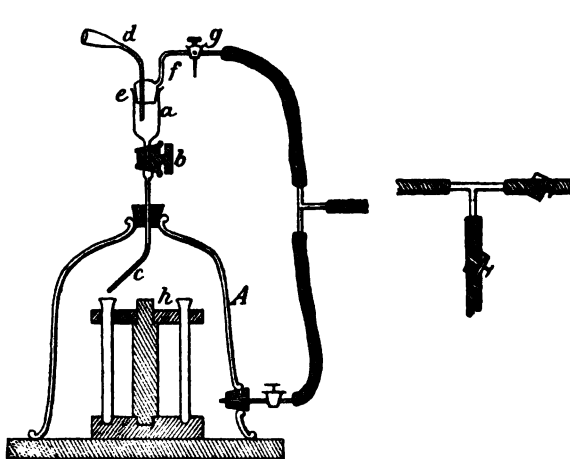


Fig. 65.

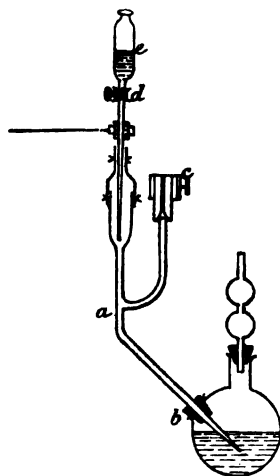


Fig. 66.

stellen zu können. Beim Fraktionieren dreht man das mit steifem Exsikkatorfett geschmierte Rohr *a* um, bis die Fl. in das zweite Gefäß fließt. Um nach dem Fraktionieren jede einzelne Portion rektifizieren zu können, kann die Glocke *A* fortwährend und unabhängig vom Siedekolben leer gepumpt werden, man hat nur die Hähne *b* u. *g* in geeigneter Weise zu drehen. Die Wiederfüllung des Kolbens kann ohne große Schwankungen der Quecksilbersäule durch sinngemäße Verb. der Glocke u. des Kolbens mittels der Hähne geschehen. Der App. ist nicht zum Fraktionieren sehr zähflüssiger oder gar beim Erkalten erstarrender Substanzen geeignet.

Um Substanzen zu fraktionieren, die schon durch geringe Wärme unter gewöhnlichem Druck verändert werden, und um hierbei das Eingießen der Fraktionen in einen schon warmen Kolben zu vermeiden, oder bei der Dest. von Fl., die nur bei sehr niederem Druck unzersetzt übergehen, läßt sich das Eingießen der Fraktionen unter Luftabschluß bewerkstelligen u. das Eindringen von Luft in den Kolben auf

ein Minimum beschränken. Hierzu dient der zweite App., der an einem schräg gebogenen und spitz ausgezogenen Tubus *a* ein mit Kautschukrohr und Quetschhahn versehenes, angeschmolzenes Kapillarrohr trägt. Rohr *a* ist außerdem mit dem Hahntrichter *c* verbunden. Soll die Fraktion rektifiziert werden, so wird *c* geschlossen und *d* geöffnet, wobei die Fl. durch den Luftdruck in den Kolben getrieben wird. (Chem.-Ztg. 22. 157—58. Lab. f. allgem. Chem. Univ. Graz.) PROSKAUER.

S. Bošnjaković, *Abdampftrichter*. Vf. empfiehlt, wenn man einen direkt gefällten Nd. oder einen Abdampfrückstand durch Asbest oder Glaswolle zu filtrieren

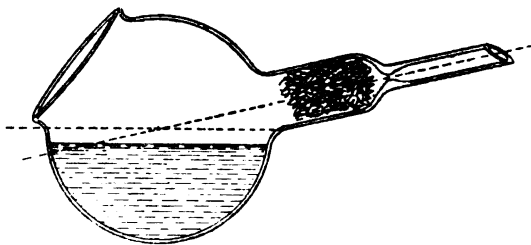


Fig. 67.

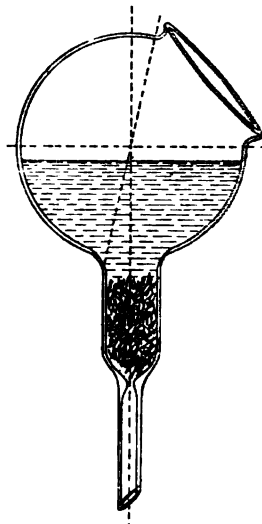


Fig. 68.

und zu wägen hat, den in Figg. 67 und 68 abgebildeten Abdampftrichter, der als Abdampfschale, resp. als Trichter verwendet werden kann. (Z. anal. Ch. 37. 30—31.) ROTH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alexander v. Hemptinne, *Über die Zersetzung einiger Stoffe unter dem Einfluß elektrischer Schwingungen*. Es wurden die Dämpfe organischer Stoffe unter vermindertem Druck der Einw. elektrischer Schwingungen unterworfen, indem das Glasrohr, in dem sich die Dämpfe befanden, außen mit Zinnblättern bedeckt wurde, die mit den Drähten eines LECHER'schen App. verbunden waren. Die Gase, die bei der Zers. entstanden, wurden unter Benutzung HEMPEL'scher Gasbüretten analysiert. *Methylalkohol* giebt bei 15 mm Druck nach 2 Stdn. ein Gasgemenge von 2% unzerlegtem Methylalkohol, 4,2% CO₂, 30,4% CO, 30,5% H₂ und 32,9% CH₄, dem vielleicht kleine Mengen anderer KW-stoffe beigemengt waren. In einem anderen Vers. entstanden in 10 Min. 2% CH₄O, 3% CO₂, 28% CO, 32% H₂, 35% CH₄. Primär erfolgt wahrscheinlich die Zers. nach dem Schema $\text{CH}_4\text{O} = \text{CH}_4 + \text{O}$. Der Sauerstoff giebt mit Methan CO und CO₂, das CH₄ zerfällt in H₂ und andere KW-stoffe. Unwahrscheinlich ist es, daß primär die Rk. erfolgt $\text{CH}_4\text{O} = \text{CO} + 2\text{H}_2$, weil CO mit H₂ nach BERTHELOT kein Methan giebt. Bei der Spaltung des *Äthylalkohols*

fanden sich 3% unzerlegter A., 2% CO₂, 22% CO, 25% H₂ u. 48% eines Gemenges aus viel Äthan mit Methan. In einem anderen Apparat entstanden 2% CO₂, 0,5% schwere KW-stoffe, 15% CO, 20% H₂, 62,5% Äthan und Methan. Wurde in dem zweiten App. die Zerlegung bei Ggw. von Phosphor vorgenommen, so entstanden 7% CO, 1% KW-stoffe der Äthylenreihe, 65% H₂ und 27% CH₄ + C₂H₆. Dafs hierbei weit weniger Sauerstoffverbb. auftraten, beweist, dafs bei Abwesenheit des Phosphors die Zers. primär nach dem Schema $C_2H_6O = C_2H_4 + O$ verläuft, und dafs der freie Sauerstoff durch den Phosphor grösstenteils absorbiert wird. Bei der Einw. der elektrischen Schwingungen auf ein Gemisch der Zus. $2C_2H_6 + O_2$ entstanden 6% CO₂, 15% CO, 34% H₂, 45% CH₄ + C₂H₆. Hier sind die Produkte etwa dieselben, wie bei der Zers. des Äthylalkohols. *Propylalkohol* u. *Isopropylalkohol* liefern 2% unzerlegter A., 16% CO, 37% H₂ u. 45% eines Gemisches von Propan, Äthan und Methan. Läfst man die Einw. der elektrischen Schwingungen auf *Allylalkohol* nur je eine Minute erfolgen u. sammelt die jedesmal entstandenen Gase, um sie der Einw. der Schwingungen zu entziehen, so erhält man ein Gemisch, das 35% unzerlegten Allylalkohol, 35% KW-stoffe C_nH_{2n}, 10% CO, 20% H₂ und gesättigte KW-stoffe enthält. Die ungesättigten KW-stoffe werden durch die Schwingungen sehr schnell zerstört. Aus allen Alkoholen wird primär Sauerstoff abgespalten.

Der dem Allylalkohol isomere *Propylaldehyd* liefert 1,5% CO₂, 3% KW-stoffe C_nH_{2n}, 43,5% CO, 12,0% H₂, 40% CH₄ + C₂H₆. Hier erfolgt primär die Bk.: $C_3H_6O = CO + C_2H_4$. Ähnlich erfolgt die Zers. des dem Allylalkohol gleichfalls isomeren *Acetons*, welches ein Gasgemisch mit 2% CO₂, 1,5% KW-stoffe C_nH_{2n}, 48,5% CO, 11% H₂ u. 37% Äthan + Methan liefert. Die primäre Spaltung erfolgt hier anscheinend nach dem Schema $CH_3-CO-CH_3 = C_2H_4 + CO$. Dafs nicht primär Sauerstoff abgespalten wird, ergibt sich daraus, dafs die Ggw. von Phosphor bei der Zers. die Zus. des Gasgemisches nicht wesentlich modifiziert. *Ameisensäure* liefert Wasserstoff, Kohlendioxyd und etwas Kohlenoxyd, Essigs. giebt 22% CO₂, 50% KW-stoffe C_nH_{2n}, 10% CO u. 18% H₂ + KW-stoffe C_nH_{2n} + . Erste Zerfallprodd. sind hier wahrscheinlich Äthylen u. Sauerstoff. *Propionsäure* giebt 20% CO₂, 25% KW-stoffe C_nH_{2n}, 20% CO und 35% H₂ + C_nH_{2n} + . Auch *Aldehyd* zerfällt zunächst nach der Gleichung $CH_3CHO = CH_4 + CO$; das Gas enthält 41% CO, 20% H₂, 39% CH₄. *Paraldehyd* zerfällt nach demselben Schema u. giebt ein Gemenge von 4% CO₂, 8% C_nH_{2n}, 36% CO, 27% H₂, 25% CH₄. In diesem u. in anderen Fällen entstanden auch noch feste u. fl. Prodd., die nicht weiter berücksichtigt wurden. *Methylacetat* und *Äthylformiat* geben 12% CO₂, 44% CO, 23% H₂ u. 21% C₂H₆ + CH₄. Der Vf. erblickt in der gleichartigen Zers. von Verb. verschiedener Konstitution einen wiederholten Beweis für die bei der Zers. anderer Verb. aufgestellte Regel, dafs die Zers. durch elektrische Entladungen oft an anderen Stellen erfolgt als denen, die gegen chemische Einw. wenig widerstandsfähig sind. Es giebt die chemische Konstitutionsformel keinen unzweideutigen Aufschluß über den Ort, an dem sich die im mechanischen Sinne stärksten Anziehungskräfte in dem Molekül bethätigen.

In einem etwas modifizierten App. wurden auch schwerflüchtige Fl. der Einw. elektrischer Entladungen unterworfen, u. die dabei entstandenen Gase wurden untersucht. *Glycerin* giebt 25% CO₂, 10% CO, 65% H₂, *Glycerinsäure* 1% CO₂, 19% CO, 60% H₂, 20% CH₄, *Glyoxal* 26% CO₂, 7% C_nH_{2n}, 67% H₂, *Glykol* 9% CO₂, 29% CO, 50% H₂, 12% CH₄, *Glykolsäure* 30% CO, u. 70% H₂, *Oxalsäure* 40% CO₂, 14% CO, 46% H₂, *Benzol* etwas Acetylen u. Wasserstoff, *Phenol* 4% CO₂, 62% CO, 34% H₂, *Benzoesäure* 8% CO₂, 58% CO u. 34% H₂. (Z. physik. Ch. 25. 284—99. 25/2. Gent.)

BODLÄNDER.

Ernst Cohen, Über eine neue (vierte) Art Umwandlungselemente. Ein neuer Typus von Umwandlungselementen hat die Form:

In Bezug auf das An- ion umkehrbare Elek- trode.	Gesättigte Lsg. eines Salzes in Ggw. der stabilen festen Phase desselben Salzes.	In Bezug auf das Kat- ion umkehrbare Elek- trode.
--	--	---

Dieser Typus liegt nach den Unterss. von CALLENDAR u. BARNES beim CLARK-Element: $\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{SO}_4$ | gesättigte Zinksulfatlsg. | Zn vor. Die von diesen Autoren (Proc. Royal Soc. London 62. 117; C. 97. II. 1065) festgestellte Thatsache, daß sich der Umwandlungspunkt des Heptahydrats in das Hexahydrat von Zinksulfat aus der Kurve des Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft (38,75°) u. aus der Löslichkeitskurve 38,90° nahe übereinstimmend berechnen läßt, wird vom Vf. nochmals konstatiert. Dilatometrisch fand der Vf. den Umwandlungspunkt 38,50°. JÄGER (WIEDEMANN's Ann. 63. 354; C. 98. I. 298) hat den Umwandlungspunkt des Zinksulfats aus den Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft zu 39° gefunden. (Z. physik. Ch. 25. 300—4. 25/2.; Maandbl. naturw. 22. 17—22. 31/1. Amsterdam.)

BODLÄNDER.

Ernst Salomon, Nachtrag zu meiner Arbeit: „Theorie des Reststromes, den man bei polarisierten Elektroden beobachtet“. (Vgl. Z. physik. Ch. 24. 55—80; C. 97. II. 826.) Durch JAHN ist der Vf. darauf aufmerksam gemacht worden, daß bei der Ableitung u. numerischen Auswertung der Formeln einige Irrtümer unterlaufen sind. Diese Irrtümer werden berichtigt, und eine exakte Ableitung der Formeln wird gegeben. Die früher gefundenen Resultate stimmen mit den theoretischen nicht überein. Wiederholungen der Versuche ergaben, daß die früher mitgeteilten experimentellen Zahlen richtig bestimmt sind, so daß eine Bestätigung der Theorie fehlt. (Z. physik. Ch. 25. 365—71. 25/2. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.) BODL.

Gino Abati, Über das Refraktions- und Dispersionsvermögen des Siliciums in seinen Verbindungen. (Z. physik. Ch. 25. 353—64. 25/2. Padua. — C. 98. I. 167.)

BODLÄNDER.

W. Landsberger, Ein neues Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode. Die BECKMANN'sche Siedemethode wird trotz ihrer großen Anwendbarkeit nur wenig benutzt, weil ihr gewisse Mängel anhaften, zu deren Beseitigung schon zahlreiche Vorschläge gemacht worden sind. Bei einer dieser Modifikationen, die von SAKURAI vorgeschlagen worden ist, wird der Siedeapp., wie sonst, direkt durch eine zu regulierende Flamme erhitzt, zugleich aber, um das Sieden der Fl. gleichmäßiger zu machen und um die verdampfte Fl. zu ersetzen, aus einem anderen Gefäß Dampf des sd. Lösungsmittels eingeleitet. Vf. hat nun die vorliegende Methode ausgearbeitet, bei der die Fl. einzig und allein durch Einleiten ihres Dampfes erhitzt wird.

Die Ausführung geschieht in dem in Fig. 69 abgebildeten App. Das eigentliche Siedegefäß *a* ist ein gewöhnliches Reagensglas von 3 cm innerem Durchmesser und 16 cm Höhe, welches in 2 cm Entfernung vom Rande eine Öffnung *b* besitzt. Es wird verschlossen durch einen zweifach durchbohrten Kork *c*, dessen eine Öffnung für das Thermometer *d* bestimmt ist, während durch die andere Durchbohrung ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr *e* geht. Der längere Schenkel dieses Rohres ist an seinem unteren Ende nach beiden Seiten schräg abgeeschliffen (Fig. 71). Durch dieses Glasrohr wird der Dampf eingeleitet, welcher in einem Rundkolben *f* von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ l Inhalt erzeugt wird. Durch den Kork *g* des letzteren geht neben dem Dampfableitungsrohr ein Sicherheitsrohr. Mittels eines Korkes *h* ist mit dem Siedegefäß ein zweites Reagensglas *i* von 19 cm Höhe u. 4,5 cm innerem Durchmesser verbunden, welches

mit einem in ca. 2 cm Entfernung vom Rande schräg angeschmolzen Glasrohr *k* versehen ist. Letzteres wird mit einem LIEBIG'schen Kühler *l* u. einer Vorlage *m* verbunden. Der durch die Fl. hindurch gegangene Dampf entweicht aus dem Siedegefäß erst in das äußere Reagensglas, so daß ersteres von einem Dampfmantel umgeben ist. Wendet man als Lösungsmittel W. an (Fig. 70), so benutzt man als Entwicklungsgefäß einen kupfernen Kessel *a* von ca. 3 l Inhalt, dessen Dampfrohr *b* durch einen Kautschukschlauch *d* mit dem Einleitungsrohr *c* verbunden wird. Das Siedegefäß wird in diesem Falle durch einen Kautschukpfropfen *e* verschlossen, und kann man Kühler u. Vorlage fortlassen, so daß der Dampf von *f* in die Luft entweicht. Als Thermometer wird nicht ein BECKMANN'sches Thermometer benutzt,



Fig. 69.

sondern solche von ca. 22 cm Länge die in $\frac{1}{100}^{\circ}$ geteilt sind (von ALEXANDER KÜCHLER und SÖHNE in Ilmenau in passender Ausführung zu beziehen). Die Genauigkeit dieser Thermometer ist ausreichend, dieselben sind billiger und ermöglichen, da ihre Glas- und Quecksilbermasse klein ist, eine viel schnellere Einstellung.

Ausführung der Bestimmung. Man bringt in das Siedegefäß nur so viel Fl., daß gegen Ende des Vers. die Quecksilberkugel des Thermometers gerade bedeckt ist (Ä. und CS₂ etwa 7, Aceton und Chlf. 4, A. 5, W. 7 und Bzl. 0 ccm), während man im Kolben *f* etwa $\frac{1}{4}$ l Lösungsmittel mit Hilfe von Thonstückchen über der Flamme oder im Wasserbad zum Sieden bringt. Man notiert die Tempe-

ratur jede Viertelminute u. unterbricht, wenn etwa während $1\frac{1}{2}$ Minuten kein Temperaturunterschied zu bemerken war. In der Regel ist die Konstanz in 2—6 Min. erreicht. Es empfiehlt sich, diesen Vers. zur Kontrolle zu wiederholen, indem man die in sämtlichen Gefäßen befindlichen Fll. wieder vereinigt. Bei richtiger Arbeit und Konstanz des Barometerstandes wird man denselben Wert für die Siedetemperatur finden. Nun gießt man wieder sämtliches Lösungsmittel zusammen und setzt den App. wie vorher in Thätigkeit, nachdem man in das Siedegefäß die abgewogene Substanzmenge gebracht hat. Man beobachtet die Temperatur und unterbricht nach

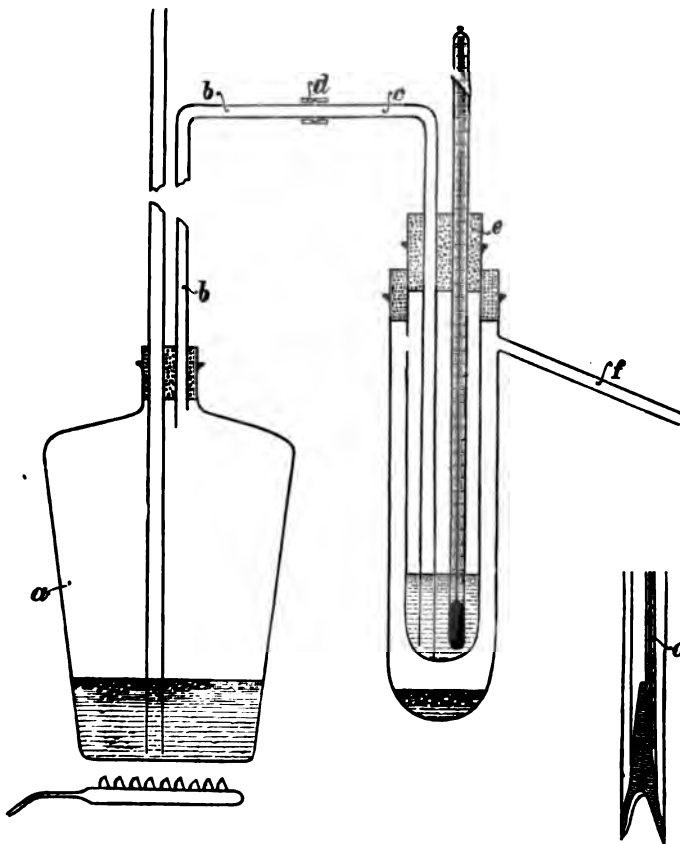


Fig. 70.

Fig. 71.

erreichter Konstanz, indem man die Verb. mit dem Kühler löst, das Glasrohr *d* aus dem Kork *g* herauszieht und das äußere Gefäß *i* nebst dem Pfropfen *h* entfernt. Dann verschließt man die Öffnung *b* und das freie Ende von *e* mit Gummistopfen und wägt den äußerlich gesäuberten App. mit Glasrohr und Thermometer auf einer Tarierwage auf Centigramme. Die Differenz des so u. des leer gewogenen App. ergibt nach Abzug der Substanzmenge das Gewicht des Lösungsmittels.

Vf. giebt noch eine große Anzahl von Bestimmungen an, die er nach seiner Methode gemacht hat, und die sehr gute Resultate zeigen, und diskutiert schließlich die Vorteile seiner Methode gegenüber der BECKMANN'schen, die vor allem in der

kurzen Versuchsdauer liegen, welche neben der Zeitersparnis die Verminderung einer Anzahl von Fehlerquellen zur Folge hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 458—73. 14/3. [Februar.] Berlin.)
POSNER.

Rudolf Schenck, *Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten*. Der Inhalt der Mitteilung ist zum Teil schon früher (Habilitationsschrift, Marburg 1897; C. 97. I. 788) besprochen worden. Während der Umwandlungspunkt der isotropen Fl. in die anisotrope krystallinische Fl. durch Fremdkörper, die nur in der isotropen Fl. l. sind, erniedrigt wird, wird er durch solche Körper, die auch in der krystallinischen Fl. l. sind, erhöht. Dies gilt für Legg. von *p*-Azoxyanisol und *Cholesterylbenzoat* in *p*-Azoxyphenetol. Für die Legg. des *p*-Azoxyanisols gilt die Regel von F. W. KÜSTER, daß die Schmelzpunkte, also in diesem Falle die Umwandlungspunkte, isomorpher Gemische sich aus der in Molekularprozenten ausgedrückten Zus. und den Umwandlungspunkten der Komponenten nach der Mischungsregel berechnen lassen. Für die Legg. des *Cholesterylbenzoats* ist die Rechnung unterblieben, weil das Molekulargewicht des Stoffes in der krystallinisch-flüssigen Phase nicht bekannt ist. Nach der bekannten thermodynamischen Formel läßt sich berechnen, daß die Umwandlungstemperatur des krystallinisch-flüssigen *p*-Azoxyanisols in die isotrope Fl. durch eine Druckvermehrung von 13,2 Atmosphären um einen Grad erhöht wird. (Z. physik. Ch. 25. 337—52. 25/2. Marburg. Chem. Inst.)
BODL.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewicht in Systemen von drei Komponenten, wobei zwei flüssige Phasen auftreten können*. Es werden die Fälle diskutiert, bei denen neben zwei nicht mischbaren Fl. zwei feste Körper in einem System auftreten, von denen jeder eine der Komponenten ist. Graphisch und thermodynamisch wird ferner der Einfluß von Fremdkörpern auf die Umwandlungstemperatur behandelt, bei denen eine feste Phase neben zwei nicht mischbaren Fl. auftritt, z. B. beim Schmelzen von Phenol unter W. Wird in ein solches System ein Fremdkörper gebracht, der wie Kochsalz oder Ä. in den beiden Fl. verschiedene Löslichkeit besitzt, so wird die Umwandlungstemperatur erhöht oder erniedrigt, je nachdem der Fremdkörper sich mehr in der verd. oder in der konz. Schicht löst. (Z. physik. Ch. 25. 305—31. 25/2. Leiden. Anorg.-chem. Lab.)
BODLÄNDER.

H. A. Lorentz, *Verallgemeinerung der in vorstehender Abhandlung mitgeteilten Betrachtung über den Einfluß von Fremdkörpern auf die Übergangstemperatur*. Die von SCHREINEMAKERS (vorstehendes Referat) mitgeteilte, von dem Vf. herrührende thermodynamische Behandlung des Problems wird in allgemeiner Form wiederholt. (Z. physik. Ch. 25. 332—36. 25/2. Leiden.)
BODLÄNDER.

E. H. Archibald, *Über die Berechnung der Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen, die Kalium- und Natriumsulfat enthalten*. Zur Prüfung der Forderungen der Dissociationstheorie wurden die Leitfähigkeiten der Sulfate in reinen und gemischten Legg. bestimmt. (Vgl. MAC GREGOR u. ARCHIBALD, Philos. Mag. [5] 45. 151—57; C. 98. I. 547.) Während bei konzentrierten Mischungen aus Chlorkalium u. Ohlornatrium die berechneten Werte bis um 5% von den beobachteten abweichen, ist für die Sulfate auch in ihren nahezu gesättigten Legg. die Abweichung nur 1,47%. Für Mischungen, die nicht mehr als 0,8 g-Äquivalente im Liter enthalten, stimmen die berechneten Zahlen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit den gefundenen überein. (Transactions of the Nova Scotian Inst. of Science 9. 291—301. Sep. vom Vf.)
BODLÄNDER.

Karl Schaum, *Über die Bildung und Umwandlung hylotrop-isomerer Körperformen*. Hylotrop-isomer nennt der Vf. solche Stoffe, die sich direkt in andere isomere Stoffe umwandeln lassen, wie Cyansäure und Cyanursäure, rhombischer und

monokliner Schwefel. Ob chemische oder physikalische Hylotropie vorliegt, will der Vf. durch eine Definition entscheiden. Eine labile Form ist dann chemisch isomer, wenn sie bei Ausschluss eines Lösungsmittels und „bei genügend hoher Temperatur“ in die stabile Form nicht umgewandelt werden kann. Das ist bei dem von GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1733; C. 90. II. 144) untersuchten *m*-Nitrop-acetothuid der Fall, dessen bei 95° schm. weiße und bei 93,5° schm. gelbe Modifikation identische Legg. und Schmelzflüsse geben. Die Legg. haben $D^{14,2}_{20}$ 0,8187, $D^{24,0}_{20}$ 0,8149, $n_D^{24,6}$ 1,50020, $n_D^{22,6}$ 1,50103, $n_D^{19,1}$ 1,50302. Wiewohl ein chemischer Beleg für chemische Hylotropie — Tautomerie — noch nicht vorliegt, sieht der Vf. wegen der Unmöglichkeit, die eine Modifikation im festen Zustande in die andere umzuwandeln, die Modifikationen für chemisch-hylotrop an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 126—29. 14/2. Marburg.)

BODLÄNDER.

W. Louguinine, *Untersuchung der latenten Verdampfungswärmen einiger Flüssigkeiten. Zweite Abhandlung.* (Vgl. Ann. Chim. Phys. [7] 7. 251; C. 96. I. 638.) Für die Berechnung der Verdampfungswärmen aus den nach der früher angegebenen Methode bestimmten Versuchsdaten war die Kenntnis der spezifischen Wärmen der vom Verfasser untersuchten Stoffe von Wichtigkeit. Es war ferner nötig, die Änderungen der Siedepunkte mit dem Druck zu ermitteln. Die Resultate dieser Bestimmungen und der Bestimmungen der Verdampfungswärmen sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt:

Name	Spezifische Wärme		Kp. Grade
	Temperaturgrenzen. Grade		
Äthylalkohol	19,5— 77	0,6430	78,2
Propylalkohol	21,5— 90,1	0,6749	96,07—97,20
Isopropylalkohol	21 — 80	0,7064	82,04
N-Butylalkohol	20,5—114,5	0,8888	117,02
Isobutylalkohol	21 —108,5	0,7159	107,53
Gärungsamylalkohol	21 —129,9	0,6955	130,11
Amylenhydrat	20 — 98,5	0,7534	101,81
Aktiver Amylalkohol, $[\alpha]_D^{40}$	21,5—128	0,7115	—
Allylalkohol	20,5— 95,5	0,6654	96,69
Glykol	23 —195	0,6622	197,37
Benzylalkohol	22 —200	0,5402	205,35
Methyläthylketon	20 — 77,5	0,5493	78,60
Diäthylketon	20 — 98,5	0,5572	101,08
Methylisopropylketon	20,2— 91,5	0,5251	92,40
Methylbutylketon	21 —126,5	0,5528	127,37
Dipropylketon	20,5—140	0,5520	143,52
Methylhexylketon	21 —169	0,5523	172,92
Mesityloxyd	21 —121	0,5213	128,39
Benzaldehyd	22 —172	0,4281	178,9
Oxalsäurediäthyläther	23,8—186	0,4752	185,19
Kohlensäurediäthyläther	20,2—123	0,4745	125,74
Kohlensäuredimethyläther	19,8— 88	0,4521	89,70
Acetal	19,1— 99	0,5198	102,91
Oktan	20,5—123	0,5782	125,30
Dekan	21,5—155	0,5899	159,66
Benzol	19,3— 77,2	0,4349	80,20

Name	Änderung des Kp. für 1 mm Druck. Grade	Verdampfungs- wärme. Cal.	$\frac{MS}{T}$
Äthylalkohol	0,036	201,47	26,39
Propylalkohol	0,036—0,038	163,58	26,59
Isopropylalkohol	0,035	157,8	26,50
N-Butylalkohol	0,0386	137,87	26,16
Isobutylalkohol	0,036	134,34	26,12
Gärungsamylalkohol	0,0399	115,57	25,23
Amylenhydrat	0,039	105,12—106,08	24,68—24,91
Aktiver Amylalkohol, $[\alpha]_D^{40}$	—	113,66	24,88
Allylalkohol	0,037	163,29	25,63
Glykol	0,048	194,49	25,64
Benzylalkohol	0,056	101,44	22,90
Methyläthylketon	0,056	103,77	21,25
Diäthylketon	0,046	90,90	20,90
Methylisopropylketon	0,046	89,87	21,15
Methylbutylketon	0,049	82,35	20,57
Dipropylketon	0,048	75,73	20,73
Methylhexylketon	0,052	74,17	21,29
Mesityloxyd	0,048	85,74	20,93
Benzaldehyd	0,055	89,23	20,93
Oxalsäurediäthyläther	0,051	68,77	21,91
Kohlensäurediäthyläther	0,048	73,07	21,62
Kohlensäuredimethyläther	0,043	88,26	21,85
Acetal	0,046	66,20	20,78
Oktan	0,048	70,84	20,28
Dekan	0,046	60,06	19,70
Benzol	0,043	92,97	20,53

Aus den Beobachtungen über die Verdampfungswärmen lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Die latenten Verdampfungswärmen der homologen Alkohole nehmen mit steigendem Molekulargewicht ab. Sie sind bei isomeren AA. verschieden und scheinen bei den AA. von normaler Konstitution höher zu sein als bei den Isoverb. Nach der TROUTON'schen Regel muß MS/T konstant sein; es bedeutet M das Molekulargewicht, S die Verdampfungswärme, T der absolute Kp. Für die niedrigeren AA. ist der Wert nahezu konstant 26—26,5; er ist bei den Amylalkoholen kleiner und bei dem Benzylalkohol noch kleiner. Bei dem ungesättigten Allylalkohol ist er wenig kleiner als bei den gesättigten niedrigen AA. Bei allen Ketonen ist der Quotient nahezu dem Mittelwert 20,84 gleich und viel kleiner als bei den niedrigen AA. Auch bei den Ketonen nimmt die Verdampfungswärme mit steigendem Molekulargewicht ab, aber weniger als bei den AA. Die Differenz zwischen den Verdampfungswärmen isomerer Verb. ist ebenfalls kleiner als bei den AA. Bei den ÄÄ. und den KW-stoffen hat der Quotient MS/T denselben Wert wie bei den Ketonen. Bei den AA. ist die Abweichung des Quotienten von dem Normalwert im allgemeinen um so größer, je größer nach RAMSAY und SHIELDS der Assoziationsgrad der Flüssigkeitsmoleküle ist. Wenn man die Verbrennungswärmen der organischen Verb. statt wie gewöhnlich auf die flüssigen, auf die gasförmigen Stoffe beziehen will, muß man die Verdampfungswärmen in Betracht ziehen. Es folgt aus den Beispielen, für die der Vf. die Verdampfungswärmen bestimmt hat, daß die Korrektur für sie etwa 3% von der Verbrennungswärme beträgt, und daß sie meist nach der TROUTON'schen Regel berechnet werden kann. Von Wichtigkeit wäre es noch, eine Formel zu finden, die die Abhängigkeit der spez. Wärmen von der Temperatur für alle Verb. gut ausdrückt. (Ann. Chim. Phys. [7] 13. 289—377. März.) BODL.

Anorganische Chemie.

Arthur Rosenheim u. Otto Liebknecht, Über alkylschweflige Säure Salze. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen scheint es kaum noch zweifelhaft, daß die Struktur der schwefligen S. und ihrer Salze eine asymmetrische ist, d. h. von der ein 6-wertiges S-Atom enthaltenden Formel $\text{H} \cdot \text{S}^{\text{VI}}\text{O}_3 \cdot \text{OH}$ abgeleitet werden muß. Zur Aufklärung der Konstitution der Alkylsulfite haben Vff. jetzt die folgenden Verss. angestellt. Das *Diäthylsulfid* besitzt, seiner Bildungsweise aus SO_2Cl_2 , bezw. S_2Cl_2 und Äthylalkohol nach, die Formel $\text{O} : \text{S}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$; durch partielle Verseifung derselben mittels wss. KOH will WARLITZ (LIEBIG'S ANN. 143. 72) ein vom Äthylsulfons. Kalium, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{OK}$, verschiedenes Äthylschwefligs. Kalium, $\text{O} : \text{S}(\text{OK})(\text{OC}_2\text{H}_5)$, erhalten haben. Diese Angabe ist jedoch, wie Vff. darthun, eine irrige; das entstehende Salz (atlasglänzende Schuppen) ist in der That Äthylsulfons. Salz, wie es F. MAYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 909; C. 90. I. 897) beschrieben hat. Diese Rk., die sich bei gewöhnlicher Temperatur erst im Laufe mehrerer Wochen vollzieht, ist also von einem Übergang des 4-wertigen S in den 6-wertigen begleitet: $\text{O} : \text{S}^{\text{IV}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S}^{\text{VI}}\text{O}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. — Wirkl. alkylschwefligs. Salze, $\text{O} : \text{S}(\text{OMe}) \cdot (\text{O} \cdot \text{Alk.})$, lassen sich — allerdings nur in der Methyl- u. Äthylreihe — nach der Methode, die SZARVASY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1836; C. 97. II. 728) zur Darst. des methylschwefligsauren Mg benutzt hat, bereiten. Leitet man in die Lsg. von 10 g Na in 100 g ganz abs. Äthylalkohol unter sehr starker Eiskühlung 1 Äq. trockenes SO_2 ein, so erstarrt die M. allmählich zu einem Brei glänzender schuppenartiger Blättchen, die durch überschüssiges SO_2 oder beim Liegen an der Luft zers. werden; dieselben sind in A. zll., in Methylalkohol all., auch von W. werden sie sehr leicht, jedoch unter Zers. aufgenommen. Aus A. schied sich das Salz in Form großer, rhombischer Pyramiden ab, die an der Luft unter Abgabe von A. verwitterten. — Das K-Salz, sehr feine Blättchen, ist noch viel leichter veränderlich, als das Na-Salz, dessen Analyse zur Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ führte. — Wesentlich haltbarer ist das *methylschwefligs. Natrium*, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ (monokline Tafeln, all. in Methylalkohol, zll. in A., ll. in W. unter Zers.), während das K-Salz leicht verharzt. — Beim Erhitzen im Röhrchen zers. sich die Alkylsulfite unter Entw. von Mercaptanen u. Hinterlassung eines Gemisches von Sulfiden und Polythionaten; beim Erhitzen mit KCN tritt kein Isonitrilgeruch auf; verdd. Mineralsä. entwickeln viel SO_2 ; konz. Schwefels. löst, unter Entw. von SO_2 , ohne Abscheidung von Kohle; Jod- und KMnO_4 -Lsgg. werden entfärbt. — Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit des methyl- und Äthylschwefligsauren Na in W. von 0° ergab das Vorliegen einer einbasischen S.; überdies stimmen die gefundenen Zahlen mit den von BARTH (Z. physik. Ch. 9. 181; C. 92. I. 921) für NaHSO_3 ermittelten fast genau überein. — Erhitzt man Äthylschwefligs. Na mit 1–4 Mol. CH_3J 3 Stunden auf 150°, so lagert es sich in Äthylsulfons. Na, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{ONa}$, um, welches in Form des von STRECKER auch bei der Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auf Alkylsulfite erhaltenen Doppelsalzes $4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{Na} + \text{NaJ}$ isoliert wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 405–14. 14/3. [1/3.] Wissenschaftl. Laborat. Berlin.)

STELZNER.

John Wade und Laurence C. Panting, Darstellung von wasserfreiem Cyanwasserstoff und Kohlenoxyd. Läßt man eine k. Mischung gleicher Volume Schwefels. und W. auf 98%ig. Cyankalium in Stücken tropfen, so entweicht reiner, nur durch Spuren von W. verunreinigter Cyanwasserstoff in fast theoretischer Ausbeute, der leicht kondensiert werden kann. Gießt man dagegen bei gewöhnlicher Temperatur konzentrierte Schwefels. auf das Cyankalium, so entweicht, ebenfalls in nahezu theoretischer Ausbeute, fast reines Kohlenoxyd, welches bei Anwendung gewisser Vor-

sichtsaufsregeln frei von Kohlendioxyd ist und nur wenig Cyanwasserstoff enthält. Das W. für die Hydrolyse entstammt zum Teil dem Monokaliumsulfat, das dabei entsteht, zum Teil der Schwefels. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 190. 49—50. [3/3.*].) BODLÄNDER.

Heinrich Bamberger, *Über Bildung von metallischem Natrium aus Natrium-superoxyd*. Mischt man Na_2O_2 mit gepulverter Holzkohle, Koks oder Graphit und erwärmt auf $300\text{--}400^\circ$, so tritt unter heftiger Rk. Reduktion des Superoxydes zum Metall ein, welches an die kälteren Teile der Tiegelfwandung destilliert; bei Anwendung von *Calciumcarbid* als Reduktionsmittel nimmt der Prozess, welcher im wesentlichen nach der Gleichung:



verläuft, einen fast explosionsartigen Verlauf. (Ber. Dtsch. chem. 31. 451. 14/3. [Februar.] Neheim an d. Ruhr.) STELZNER.

A. Recoura, *Einwirkung von Alkalisulfiten auf Chromsalze*. Setzt man zu einem Chromsalz einen großen Überschuss von Na-Sulfit, so erhält man eine Fl., in welcher sich das Chrom durch die meisten Reagenzien nicht nachweisen lässt. Vf. hat dieses Verhalten der Chromsalze eingehender untersucht. Es ergibt sich, daß bei Zusatz der äquivalenten Menge Natriumsulfit (3 Mol.) zu einer 1 Mol. Chromsulfat enthaltenden Lsg. eine vollkommene doppelte Umsetzung unter B. von 3 Mol. Na-Sulfat und eines l. basischen Chromsulfits und Entw. von SO_2 stattfindet. Das Chromsulfat ist kein wirkliches Salz, da bei vorsichtigem, tropfenweisem Zusatz der zum Füllen desselben nötigen Menge NaOH (6 Mol.) kein Nd. von Chromoxydhydrat entsteht. Nach einiger Zeit findet aber eine Ausfällung statt.

Durch methodische Verss. wurde nun ermittelt, welche Mengen Na-Sulfit zu dem basischen Chromsulfat zugesetzt werden müssen, um eine dauernde Verhinderung des Nd. herbeizuführen. Zu einem Molekül des basischen Sulfits wurden nacheinander ein, zwei, drei etc. Moleküle Natriumsulfit gefügt u. der Widerstand gegen die Reagenzien zur Ausfällung des Chromoxydhydrats geprüft. Dieser Widerstand wächst regelmäßig mit der Zahl der zugesetzten Moleküle Na-Sulfit, ohne daß eine Grenze erreicht wird. Folgende Tabelle zeigt an, wie die Rk. verläuft. Die Menge des zugesetzten NH_3 ist in allen Fällen der Menge des in der Lsg. enthaltenen Chromoxydhydrats äquivalent, d. h. für 1 Mol. $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ werden 6 Mol. NH_3 zugesetzt:

Mischungen:	Der Nd. von $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ erfolgt nach:
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3$	5 Minuten
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{Na}_2\text{SO}_3$	10 „
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{Na}_2\text{SO}_3$	12 Stunden
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 15\text{Na}_2\text{SO}_3$	Kein Nd. erfolgt.

Läßt man eine größere Menge NH_3 einwirken, oder erfolgt die Einw. bei höherer Temperatur, so muß auch eine größere Menge Na-Sulfit zugesetzt werden, um den Nd. zu verhindern. — Analoge Resultate ergeben sich bei der Einw. von Natriumcarbonat oder Schwefelammonium. Dem Natriumcarbonat setzt die Lsg. einen größeren Widerstand entgegen, als dem Ammoniak u. Schwefelammonium. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 168—71. 5/3.) HESE.

W. Colebrook Reynolds, *Einige chemische Eigenschaften konzentrierter Lösungen gewisser Salze*. Versetzt man konzentrierte Lsgg. von Kaliumcarbonat mit gewissen Metallsalzen, so entstehen Doppelsalze, von denen die des *Eisens*, *Kupfers*, *Nickels* und *Kobalts* in der konzentrierten Lsg. l. sind. Durch W. werden die Salze u. ihre Lsgg. zersetzt. Man erhält die Salze, wenn man die Chloride, Nitrate oder am besten die Acetate zu einer konz. Lsg. von Kaliumcarbonat, D. 1,55 fügt und

die Fl. krystallisieren läßt. Es wurden folgende Doppelsalze in gut krystallisiertem Zustande dargestellt: $\text{CuK}_2(\text{CO}_3)_2$, $\text{CuK}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuK}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnK}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeK}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuK}_2(\text{CO}_3)_2$, $\text{Bi}_2\text{OK}_4(\text{CO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoK}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiK}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgK}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AgKCO_3 . Die vier letzten Salze sind früher von anderen Autoren beschrieben worden. — In der Diskussion macht TILDES darauf aufmerksam, daß die Zus. der Salze mit der Annahme verträglich ist, daß sich jedes Äquivalent Metall mit einem Rest KCO_3 verbindet. BLOXAM weist auf die blaue Farbe der Legg. der Kupferdoppelcarbonate hin, durch welche die Analogie der Kohlens. mit anderen organischen Oxyss. gezeigt werde, deren Kupferdoppelsalze ebenfalls blau seien. Es wird ferner auf die Hydrolyse des Kaliumcarbonats in Ätskali und Dicarbonat als mögliche Ursache der B. dieser Doppelsalze hingewiesen. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98 Nr. 190. 53—55. [3/3.*]) **BODLÄNDER.**

C. E. Rice, Notiz über Manganisalze. Die Zers. von Manganichlorid in wss. Leg. in Manganchlorid und W. ist umkehrbar, und die Geschwindigkeit der B. des Manganichlorids ist sehr gering. Es wird die Darst. und die Analyse der Mangandoppelchloride $2\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Die Existenz einer Verb. MnCl_4 ließe sich auf keine Weise nachweisen. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 190. 53. [3/3.*]) **BODLÄNDER.**

Edward Divers, Die Einwirkung von Magnesium auf Kupfersulfatlösung. Die von CLOWES und CAVEN (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 184. 221; C. 98. I. 88) beobachtete Entw. von Wasserstoff bei der Einw. von Magnesium auf Kupfersulfatlg. erklärt sich am einfachsten durch die teilweise Hydrolyse des Kupfersulfats in Schwefels. und basisches Sulfat und die Einw. der freien S. auf das Magnesium. Die B. des Kupferoxyduls wird am einfachsten durch das Auftreten kleiner Mengen Cuprosulfat infolge der Reduktion erklärt. Daß auch Sauerstoffs. Cuprosalze geben können, geht daraus hervor, daß bei der Behandlung von fein verteiltem Kupfer mit Stickstoffdioxid Stickoxyd und ein Nitrat entsteht, das durch W. in Cuprinitrat und metallisches Kupfer zerlegt wird. Wahrscheinlich giebt zuerst das Magnesium mit dem Cuprisulfat ohne intermediäre B. von naszierendem Wasserstoff etwa Cuprosulfat, das durch das basische Cuprisalz in Cuprisulfat u. Kupferoxydul verwandelt wird, während ein Teil in Cuprisulfat und metallisches Kupfer zerfällt. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 190. 57—59. [3/3.*]) **BODLÄNDER.**

Organische Chemie.

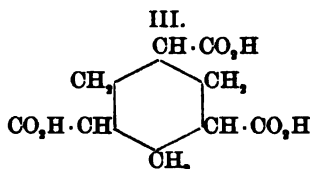
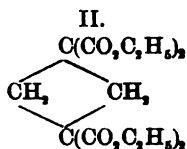
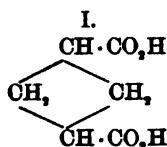
Arnold Reifert, Über die Einwirkung des Anilins auf Dioxyweinsäure. Durch Umsetzung der Dioxyweinsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$, mit Anilin hoffte Vf. zur Dianilbernsteinsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$, zu gelangen. Die Isolierung dieser Substanz, die äußerst zersetzlich zu sein scheint, gelang jedoch nicht; an ihrer Stelle wurden Anilidomalonsäure, bez. deren Anilinsalz und Anilidomalonanilsäure erhalten. Die erstere Verb., $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$, bildet sich, wenn in der Reaktionsflüssigkeit weder freie Salzs., noch freies Anilin vorhanden ist; zur Ergänzung der kürzlich (D.R.P. 95 268; C. 98. II. 542) von R. BLANK über die gleiche Substanz gemachten Angaben teilt Vf. folgendes mit: Die durch 8—10maliges Ausäthern aus ihrer wss. Leg. gewonnene S. wird behufs Reindarst. in ihr Anilinsalz, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, (Nädelchen aus A., F. 127°) übergeführt; aus der Leg. desselben in 25% ig. Salzs. fällt W. die freie S., die man beim Versetzen ihrer lauwarmen alkoh. Leg. mit Lg. in kleinen voluminösen Nädelchen gewinnt, die sich beim Aufbewahren gelblich färben und bei 121° unter Aufschäumen schm.; ll. in w. W., A., schwerer in Ä.; wl. in Bzl., Lg.; all. in Eg., Aceton; geht beim Kochen in wss. Leg. unter CO_2 -Entw. in Anilidoessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, über

(derbe Krystalle aus W., F. 125°). — Salze der Anilidomalonsäure. NH_4 -Salz. Glitzernde Blättchen oder Prismen. — Ca- u. Ba-Salz sind unl. in h. W. — Cu-Salz. Krystallinische, gelblichgrüne M. — Eisenchlorid erzeugt eine tief rotbraune Färbung, die beim Kochen oder Zufügen von Mineralas. verschwindet. — *Anilidomalonanilsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, bildet sich, unter Entw. von CO_2 , beim Zufügen von 42 g Anilin zur Lsg. von 20 g dioxysweins. Na und 50 ccm 25% ig. HCl in 1 l W. Rosettenförmig vereinigte Nadelchen aus A., die bei 157° unter B. von Anilin und CO_2 aufschäumen; unl. in W.; wl. in organischen Solventen. Von den Salzen ist das tiefgelbe Eisenoxydsalz zu erwähnen, welches beim Erhitzen der Fl. unter Entw. von CO_2 in Lsg. geht; das Cu-Salz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4)_2\text{Cu}$, ist eine unl. grüne M. — Die Umwandlung der S. in das von WILM und WISCHIN (Zeitschr. f. Chem. 1868. 74), sowie von P. J. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 1156; C. 75. 724) bereits beschriebene *Anilidoessigsäureanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wird am besten in der Art bewirkt, daß man die Anilidomalonanils. mit der zehnfachen Menge W. übergießt u. unter Umschütteln langsam das gleiche Vol. konz. Schwefels. zufließen läßt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 382—87. 14/3. [28/2.] Pharmakolog. Institut d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

E. W. Haworth und W. H. Perkin jun., *Über die Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureester und über cis- und trans-Tetramethylen dicarbonsäuren*. Bei der Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureäthylester in Ggw. von Essigsäureanhydrid entsteht nach einer früheren Untersuchung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1053. [1886]) als Hauptprod. Propanetetracarbonsäureäthylester $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Gleichzeitig tritt aber in kleinen Mengen eine bei 208—212° sd. Substanz auf, die nach der Zus. für Methylenmalonsäureäthylester $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, angesprochen wurde. Diese Ergebnisse fanden in einer Neuunters. der Rk. unter Anwendung von mehr Material Bestätigung. Das Kondensationsprod. enthält folgende Substanzen:

1. *Methylenmalonsäureäthylester*, $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, destilliert bei 208° als farbloses Öl, welches sich beim Stehen polymerisiert und in eine harte, wachsartige, bald durchsichtige, bald trübe M. verwandelt. Die polymere Verb. ist wahrscheinlich mit der von ZELINSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 3294; C. 90. I. 312) durch die Einw. von Methylenjodid auf Malonsäureester erhaltenen Verb. identisch. Sie giebt bei der Dest. kleine Mengen Methylenmalonsäureester und ziemlich viel hochsiedende Öle, die noch näher untersucht werden. Bei der Verseifung mit alkoh. Kali giebt die polymere Verb. cis-Tetramethylen dicarbonsäure (1 : 3) (Formel I.).



2. Als zweites Kondensationsprod. tritt *Propanetetracarbonsäureäthylester* auf, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ein Öl, Kp_{30} . 234—236°. 3. Ein Öl, Kp_{40} . 250—300°, welches *Tetramethylenetetracarbonsäureäthyläther* (Formel II.) zu enthalten scheint, da es bei der Verseifung eine S. giebt, die nach Abspaltung von CO_2 u. Esterifizierung in den in *cis-Tetramethylen dicarbonsäureäthylester* (1 : 3), Kp_{60} . 172°, übergeht. Die aus diesem Ester abgeschiedene cis-Tetramethylen dicarbonsäure hat F. 131°. 4. Als viertes Prod. der Kondensation wird neben dem Dicarbonsäureester aus der Fraktion Kp_{60} . 250—300° bei der Verseifung, Abspaltung von CO_2 u. Esterifizierung ein Ester Kp_{60} . 202° erhalten, der bei der Verseifung in eine bei 114° schm. S. übergeht.

Diese S. ist wahrscheinlich *Hexahydrotrimesinsäure*, $C_6H_{10}O_6 \cdot H_2O$, Formel III. Die Vf. untersuchen zur Prüfung dieser Ansicht die Reduktion der Trimesins. Bisher wurde dabei eine krystallisierte Tetrahydrotrimesinsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, F. 185° erhalten, die in Ä. swl., in W. sl. ist.

Im Laufe dieser Unterss. wurden die Arbeiten von MARKOWNIKOFF über die Einw. von trockenem Natriumäthylat auf α -Chlorpropionsäureäthylester wiederholt. Es entsteht hierbei, nicht nur wie MARKOWNIKOFF angiebt (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 22. I. 279—80; C. 90. II. 232), die (1:3) — *trans-Tetramethylen-dicarbon-säure*, sondern auch die *cis*-Modifikation. Die *trans*-Säure, F. 171°, giebt bei Behandlung mit Acetylchlorid das Anhydrid der *cis*-Säure, F. 50—51°, und dieses geht durch W. leicht in die *cis*-Säure, F. 131°, über. MARKOWNIKOFF's Ansicht, daß bei dieser

Umwandlung das Anhydrid der (1:2) Tetramethylen-dicarbon-säure $\begin{array}{c} CH_2-CH-CO \\ | \quad | \\ CH_2-CH-CO \end{array} > O$

entsteht, ist falsch. Die Vf. sind damit beschäftigt, die Einw. von Methylenjodid auf das Dinatriumderivat des Propan-tetracarbonsäureäthylesters zu untersuchen. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 189. 45—47. [17/2.*].) BODLÄNDER.

Marcel Delépine, *Über Chloralammoniak*. Die Arbeit über den Aldehyd-ammoniak (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 15; C. 98. I. 200. 441) veranlaßte den Vf. auch zu der Unters., ob das *Molekulargewicht des Chloralammoniaks* der SCHIFF'schen Formel $CCl_3CH \cdot (OH) \cdot NH_2$ entspricht. Da die Verbindung nicht unzers. verflüchtigt werden kann, so wurde die Bestimmung mittels Kryoskopie unter Anwendung von Bzl., Eg. und Äthylenbromid als Lösungsmittel unternommen. Mit Bzl. wurde für eine Konzentration von ca. 3,5%, der Wert $M = (CCl_3 \cdot CHOHNH_2)_n = 329$ gefunden. Doch vermindert sich der Wert mit der Konzentration (erhaltene Resultate: 297, 310, 336). — Mit Eg. wird keine Veränderung mit der Konzentration erhalten. Die gefundenen Werte (165,5 u. 161) entsprechen genau $M = CCl_3 \cdot CH \cdot OHNH_2 = 164,5$. — Bei Äthylenbromid ergeben sich die Werte: 358, 388 und 401. Will man die erhaltenen Resultate mit der Formel von SCHIFF in Übereinstimmung bringen, so müßte man annehmen, daß Bzl. u. Äthylenbromid molekulare Vereinigungen hervorbringt, welche in der Eisessigsig. nicht existieren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 171—73. 5/3.) HESSE.

Em. Bourquelot u. L. Nardin, *Über die Darstellung der Gentianose*. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 289—92. 15/3. — C. 98. I. 498.) HESSE.

Oscar Piloty, *Über aliphatische Nitrosoverbindungen*. Vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3161; C. 98. I. 319) erwähnte Vf., daß bei der Einw. von Br auf Dioxycetoxim, $(HO \cdot H_2C)_2C : N \cdot OH$, die zum Dioxyceton, $(HO \cdot CH_2)_2CO$, führt, vorübergehend eine Blaufärbung auftritt; diese Farbenerscheinung rührt von der B. einer bromhaltigen wahren Nitrosoverb. her. Bei der Ausdehnung dieser Rk. auf das *Acetoxim*, $(CH_3)_2C : N \cdot OH$, gelang es dem Vf., die analoge Verb. zu isolieren u. als *Brom-2-nitroso-2-propan*, $(CH_3)_2CBr \cdot NO$, zu charakterisieren. Zur Darst. dieses Körpers, den übrigens R. SCHOLL bei dem gleichen Prozeß (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 507; C. 88. 403) schon bemerkt, jedoch für ein in geringer Menge entstehendes Pseudonitrol gehalten hat, verfährt man wie folgt: Zur Lag. von 50 g Acetoxim in 500 ccm W. giebt man 60 g Pyridin u. dann bei 0° in kleinen Portionen Br, bis sich moosgrüne Krystalle abzuschcheiden beginnen, u. sich etwas Gas entwickelt. Das am Boden der Fl. abgeschiedene blaue Öl hebt man ab, wäscht es zweimal mit W. u. filtriert es durch ein trockenes Filter; dann trennt man es von den Nebenprodd. durch Dest. im Vakuum aus einem etwa 30° warmen Wasserbad. Ausbeute 40 g einer leicht beweglichen ultramarinblauen Fl. von äußerst stechendem, unangenehmem Geruch, deren farblose Dämpfe die Schleimhäute aufs heftigste angreifen. Das Brom-

nitrosopropan erstarrt in einem Gemisch von Ä. + festem CO₂ zu einer blauen blättrigen M., die schon bei sehr niedriger Temperatur wieder schmilzt; Kp₂₀. 12,5°; Kp₇₄. 29°; Kp₁₀₁. 41,5°; Kp₇₆₀. ca. 83° unter merklicher Zers.; ll. in Ä., Ä., Bzl. etc., unl. in W. Beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur tritt bald unter spontaner Erwärmung Grünfärbung u. heftige Zers. ein, in Eis entfärbt sich die Verb. zunächst und teilt sich dann in 2 Schichten; die untere, in Ä. l., verbreitet einen heftig zu Thränen reizenden Dampf, die obere, in Ä. unl., erstarrt bald zu großen Krystallen, die höchstwahrscheinlich bromwasserstoffsäures Acetoxim sind. Acetoxim bildet sich auch in stürmischer Rk., wenn man zum Bromnitrosopropan alkoh. NH₃ fügt. — Daß die Verb. (CH₃)₂CB₂NO nicht etwa der isomere Unterbromigsäureester des Acetoxims, (CH₃)₂C:NOBr ist, läßt sich daraus folgern, daß der entsprechende Unterchlorigsäureester, der bereits von MÖHLAU u. HOFFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1505; C. 87. 894) dargestellt wurde, mit der vorliegenden Verb. nicht die mindeste Ähnlichkeit zeigt; da ferner das Bromnitrosopropan mit dem entsprechenden bromfreien Propylpseudonitrol in seinen Eigenschaften durchaus übereinstimmt, so zieht Vf. den Schluss, daß auch die *Pseudonitrole* echte Nitroverbindb. sind.

Zu seiner ganz kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 221; C. 98. I. 609) veröffentlichten Mitteilung trägt Vf. noch nach, daß sich mit den dort beschriebenen *festen Nitroverbindungen* in k. Bzl. oder Eg. *Molekulargewichtsbestimmungen* ausführen ließen; es ergab sich, daß die Substanzen in fester (farbloser) Form bimolekular sind, und daß beim Übergang in den flüssigen Zustand Dissoziationerscheinungen eintreten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 452—57. 14/3. [3/3.] I. Berliner Univ.-Lab.)

STELZNER.

O. Piloty und O. Ruff, *Über ein Nitrosooktan*. Die Darst. des im folgenden beschriebenen *Dimethyl-2,5-nitroso-2-hexans*, (CH₃)₂C(NO)·CH₂·CH₂·CH(CH₃)₂, bringt den Nachweis, daß KW-stoffe der Fettreihe wahre Nitroverbindb. dann liefern, wenn die NO-Gruppe an ein tertiär gebundenes C-Atom treten kann. Vf. gingen von dem *Nitrodiisobutyl*, (CH₃)₂C(NO)·CH₂·CH₂·CH(CH₃)₂, (KONOWALOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1852; C. 95. II. 760), aus und führten dasselbe nach der Methode, welche sie kürzlich eingehend beschrieben haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 221; C. 98. I. 609), in den Nitrosokörper über. Das *Nitrosooktan* bildet schneeweiße, derbe, prismatische Blättchen, die bei 54° zu einer tiefblauen Fl. schm.; oberhalb des F. verflüchtigt sich die Substanz unzers.; die Verb. riecht eigentümlich, doch nicht unangenehm und wirkt nur im Dampfzustand merklich auf die Schleimhäute ein; mit Wasserdampf flüchtig, löst sie sich leicht in Ä. und Bzl., ziemlich leicht in A., sehr wenig in W. u. gar nicht in SS. oder Alkalien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 457 bis 458. 14/3. [3/3.] I. Berliner Univ.-Lab.)

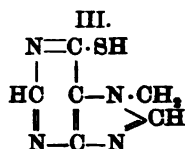
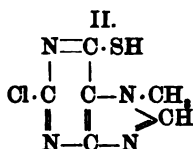
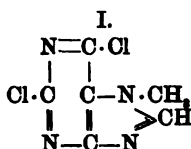
STELZNER.

Armand Gautier, *Über die Synthese des Xanthins, ausgehend von der Cyanwasserstoffsäure*. Vf. hatte im Jahre 1884 (C. r. d. l'Acad. des sciences 98. 1523; C. 84. 631) angegeben, daß beim Erhitzen von Blaus. mit verd. Essigs. neben anderen Prodd. sich auch *Xanthin* und *Methylxanthin* bilden; bei der Wiederholung dieser Verss. kam E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3151; C. 98. I. 327) jedoch zu dem Schluss, daß diese Rk., falls sie überhaupt in der angedeuteten Richtung verläuft, dies nur in ganz untergeordnetem Maße thun dürfte. Dem gegenüber beruft sich GAUTIER darauf, daß er die fraglichen Substanzen sowohl durch die Analyse, als auch durch eine Reihe qualitativer Rkk. als Xanthinkörper identifiziert habe, u. stellt eine erneute Unters. dieses Prozesses in Aussicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 449—50. 14/3. [3/3.])

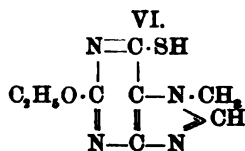
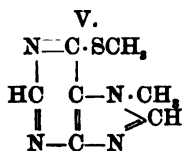
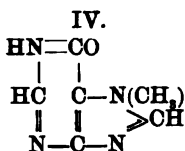
STELZNER.

Emil Fischer, *Über Thiopurine*. Mit KSH reagieren gechlorte Purine mit größter Leichtigkeit; die entstehenden S-haltigen Körper, die den analogen Oxypurinen sehr ähnlich sind, faßt Vf. als *Merkaptane* und nicht als Thioketoverbb. auf, vor-

nehmlich weil bei der Methylierung derselben auf nassem Wege das Alkyl an den S u. nicht an den N tritt. Das Bromxanthin, das gegen Alkalien äußerst beständig ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2480; C. 95. II. 1070), reagiert verhältnismäßig glatt mit KSH bei 120° unter Bild. von 2,6-Dioxy-8-thiopurin. — Besonders eingehend hat Vf. bisher das Verhalten des 7-Methyl-2,6-dichlorpurins (I. vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2402; C. 97. II. 1109) gegen Kaliumsulfhydrat untersucht; schüttelt man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit der 12-fachen Menge normaler KSH-Lsg., so erfolgt unter lebhafter Entw. von H₂S innerhalb 15 Min. Umwandlung in 7-Methyl-6-thio-2-chlorpurin (II). Gelbliche Nadeln aus A.; bräunt sich gegen 250° und zers. bei höherer Temperatur immer stärker; l. in ca. 800 Teilen sd. A., noch viel schwerer in W.; auch in Ä., Aceton, Bzl., CHCl₃ wl.; ll. in verd. Alkalien. — Na-Salz. Körniges Pulver. — K-Salz. Feine Nadeln. — NH₄-Salz. Dicke, anscheinend quadratische Tafeln. — Ba-salz. Biegsame Nadeln. — Ag-Salz. Gallertartiger Nd., der sich beim Kochen schwärzt. — Kupferoxydsalze fallen in der Wärme einen schmutzigen gelben Nd. — Von KClO₃+HCl wird das 7-Methyl-6-thio-2-chlorpurin rasch zerstört: der Verdampfungsrückstand zeigt die Murexidrk. nicht. — In Salpeters. der D. 1,4 löst sich die Verb. bei gewöhnlicher Temperatur, wobei vorübergehend eine dunkelbraune Färbung der Fl. auftritt; beim Verdünnen scheiden sich glänzende Kryställchen ab, die jedoch bei der Berührung mit W. zu einem trüben Pulver zerfallen und sich beim Trocknen gelb färben; zu den gleichen Erscheinungen führt eine S. der D. 1,16 beim Erwärmen. — Aus w. konz. HCl scheiden sich Nadeln ab; beim Erhitzen mit rauschender S. auf 125–130° wird H₂S abgespalten und ein Gemisch von Methyloxythiopurin und Methylidioxypurin (Heteroxanthin) erhalten. — Mittels PH₃J u. konz. HJ wird die Verb. II. leicht zum 7-Methyl-6-thiopurin (III.) reduziert. Schmale,

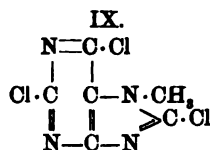
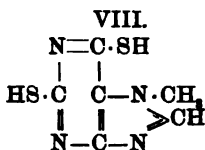
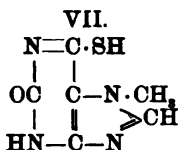


farblose Prismen am W., die 1 Mol. H₂O enthalten, welches sie bei 110° rasch abgeben; schm. bei 310–311° (korr.) ohne Gasentw. zu einer rotbraunen Fl.; l. in ca. 60 Tln. sd. W. — Die Alkalisalze bilden ll. Nadeln. — Ba-Salz. Äußerst feine, verfilzte Nadeln. — Ag-Salz. Gelber, amorpher Nd., der sich beim Erwärmen seiner überschüssiges Ag-Salz enthaltenden Lsg. leicht schwärzt. — Aus Salzs. der D. 1,07 krystallisieren feine Nadeln; KClO₃+HCl oxydiert leicht unter Bild. von Schwefel, doch giebt die Fl. keine Murexidrk. — Salpeters. wirkt unter gleichen Erscheinungen, wie auf die Verb. II. ein; es werden ziemlich große Platten oder Prismen eines S-haltigen Prod. erhalten, bei weiterer Einw. entsteht 7-Methyl-6-oxypurin (IV.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2409; C. 97. II. 1109). — Löst man die Verb. III. in der berechneten Menge Normalkali und schüttelt mit CH₃J, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung von 7-Methyl-6-methylthiopurin (V.). Biegsame Nadeln aus W.,

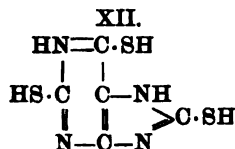
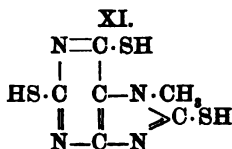
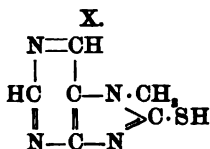


F. 212–213° (korr.); l. in ca. 12–14 Tln. sd. W., ll. in verd. Salzs.; aus dieser Lsg. fallen PtCl₄ und AnCl₃ wl. krystallinische Ndd.; beim Kochen mit Salpeters.

der D. 1,16 tritt keine Oxydation ein, sondern wird lediglich das Nitrat in Form der Krystalle erhalten; beim Kochen mit verd. Salzs. oder Schwefels. tritt sofort der Geruch nach Merkaptan auf, was beweist, daß das eine Methyl an 8 gebunden ist. — Erhitzt man 1 Tl. feingepulvertes 7-Methyl-6-thio-2-chlorpurin mit der Lsg. von 1,4 Tln. Na in 20 Tln. A. 3 Stdn. auf 100°, so tritt Umsetzung zu 7-Methyl-2-äthoxy-6-thiopurin (VI.) ein. Lange Nadeln aus W.; schm. bei 234° (korr.), erstarrt dann sofort wieder unter Gasentw. zu einem neuen Prod., welches sich bei 270—280° zers.; l. in ca. 170 Tln. sd. W.; sl. in h. A., Eg., schwerer in Bzl., Aceton. — Na-Salz. Nadeln; in konz. NaOH wl. — NH₄-sals. Prismen; sl. in h. W. — Ba-salz ll. in k. W. — Ag-Salz. Amorpher Nd., der sich in Ggw. von überschüssigem Ag-Salz in der Hitze schwärzt. — Beim Erwärmen mit der 10-fachen Menge rauch. Salzs. wandelt sich die Äthoxyverb. in das zugehörige 7-Methyl-2-oxy-6-thiopurin (VII.) um. Feine

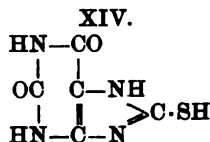
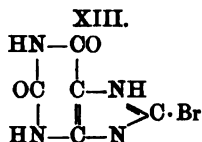


Nadeln aus h. W., die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches sie bei 110° abgeben; F. gegen 343° (korr.) unter Zers.; l. in ca. 450 Tln. sd. W. — Die Alkalisalze sind in W. ll. — NH₄-Salz. Prismen. — Ba-Salz. Sehr feine Nadeln; auch in h. W. zwl. — KClO₃ + HCl oxydiert rasch unter B. von Schwefels.; die Fl. giebt beim Eindampfen die Murexidrk. — Chlorhydrat. Biegsame Nadeln. — W. verd. Salpeters. oxydiert die Verb. rasch, wahrscheinlich unter Bild. von Heteroxanthin. — 7-Methyl-2,6-dithiopurin (VIII.) entsteht, wenn man das Methylthiodichlorpurin (I.) mit überschüssigem KSH auf 100° erhitzt; die neue Substanz wird durch Überführung in das Ba-Salz (Lange Nadeln aus h. W.) gereinigt. Mkr., wetzsteinähnliche Krystalle; färbt sich gegen 360° braun u. verkohlt bei höherer Temperatur. — Die Alkalisalze sind in W. ll., in konz. Laugen viel schwerer l. — Na-Salz. Verfilzte Nadeln. — Ka-Salz. Nadeln oder Prismen. — NH₄-Salz. Längliche Tafeln, die beim Kochen mit W. zers. werden. — Ag-Salz. Gelblicher Nd., der sich beim Kochen schwärzt, wenn überschüssiges AgNO₃ zugegen ist. Die beim Oxydieren der Fl. mit KClO₃ + HCl erhaltene Fl. giebt die Murexidrk. garnicht oder nur schwach.



Schüttelt man das 7-Methyltrichlorpurin (IX.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2488; C. 95. II. 1071) bei 0° mit 1½ Mol. normaler KSH-Lsg., so wird ein Gemisch von einem Methylthiodichlorpurin und einem Methylthiodichlorpurin erhalten, welches nicht weiter getrennt, sondern direkt mit HJ + PH₃J reduziert wurde. Aus dem so gewonnenen Prod. ließen sich das w. o. beschriebene 7-Methyl-6-thiopurin (III.) und ein isomeres Methylthiopurin (vermutlich der Konstitution X.) isolieren; letzteres krystallisiert aus W. in feinen, vierseitigen Blättchen vom F. 248—249° (korr.), die in h. W. zwl. sind. — NH₄-Salz. Sehr kleine Prismen. — Chlorhydrat. Dicke Prismen oder Platten. — Verd. Salpeters. oxydiert die Verb. rasch, doch scheint dabei kein Methyloxypurin zu entstehen. — Schüttelt man 7-Methyltrichlorpurin mit der 25-fachen Menge Normal-KSH-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Lsg. und

erhitzt dann noch 6 Stdn. im Rohr auf 100°, so werden alle 3 Cl-Atome durch SH ersetzt unter B. von 7-Methyltrithiopurin (XI.). Schwefelgelbes, aus mkr. kleinen, wetzsteinartigen Krystallen bestehendes Pulver, welches 1 Mol. H₂O enthält, das bei 130° völlig abgegeben wird; bräunt sich gegen 320° und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schm.; fast unl. in Bzl., auch in h. W., A., Eg., Aceton h. konz. Salzs., wl., ll. dagegen in konz. Schwefels. oder Alkalien — K-Salz. Feine, gelbliche Nadelchen. — Na-Salz. Wetzsteinähnliche Kryställchen. — NH₄-Salz. Feine, gelbliche Nadeln. — Diese 3 Salze sind saure Salze; sie bildeten sich beim Einleiten von CO₂ in die alkal. Lsg. des 7-Methyltrithiopurins; die entsprechenden neutralen Salze sind in W. viel leichter l. — Ag-Salz. Schön gelber Nd., der sich beim Kochen nur langsam schwärzt. — 2,6,8-Trithiopurin (XII.),



das Analogon der Harns., wird am besten gewonnen, wenn man Trichlorpurin mit 8 Mol. KSH 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Durch Überführung in das Ba-Salz gereinigt, wurde die Thioharns. als kanariengelbe, undeutlich krystallinische M. erhalten, die beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schm., und in h. W. oder A. außerordentlich wl. ist, während sie von k. konz. Schwefels. oder Alkalien leicht aufgenommen wird; Salpeters. der D. 1,4 oxydiert die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur, verd. S. erst beim Erhitzen; die durch gelindes Erwärmen mit KClO₄ + HCl erhaltene Fl. giebt beim Verdampfen die Murexidrk. nur ganz schwach. — NH₄-Salz. Meist zu Büscheln oder Kugeln verwachsene, biegsame Nadelchen. — Saures K-Salz. Feine gelbe Nadeln; ll. in w. W. — Ba-Salz. Gelbliche Nadeln aus W. — Ag-Salz. Gelber amorpher Nd., der beim Erwärmen sich rötlichgelb färbt, im übrigen gegen AgNO₃ aber viel beständiger ist, als die Harns. — Erhitzt man Bromxanthin (XIII.) mit der 25-fachen Menge von N.-KSH-Lsg. 3 Stdn. auf 120°, so wird, wie schon eingangs erwähnt, das Br leicht gegen SH ausgetauscht, und man erhält 2,6-Dioxy-8-thiopurin (XIV) Farbloses, schweres Pulver; enthält 1 Mol. Krystallwasser, das erst bei 150° völlig entweicht; verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schm.; swl. in W., konz. Salzs.; ll. in konz. Schwefels.; die bei der Oxydation mit KClO₄ + HCl erhaltene Fl. zeigte die Murexidrk. sehr stark. — Die neutralen Alkalisalze sind schon in k. W. all.; die durch Einleiten von CO₂ bereiteten sauren Salze lösen sich weniger leicht. — Saures K-Salz. Biegsame Nadeln aus W. — Neutrales Ba-Salz. Undeutlich krystallinisches Pulver; zwl. in W. — NH₄-Salz. Feine Nadelchen; ll. in w. W. — Ag-Salz. Gelber amorpher Nd. — Ob die Verb. mit der gleich zusammengesetzten Urosulfinsäure von NENCKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 45; C. 72. 229) identisch oder nur isomer ist, wurde bislang noch nicht ermittelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 431—46. 14/3 [12/4.*]. I. Chem. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

F. E. Matthews, Über Benzolhexabromid. Es ist dem Vf. nicht gelungen, die von ORNDORFF und HOWELLS (Amer. Chem. J. 18. 312; C. 96. I. 1163) in kleiner Menge gewonnene zweite Modifikation des Benzolhexabromids zu erhalten, auch nicht bei Anwendung beträchtlicher Mengen des rohen Hexabromids. Auch gelang es, weder das Hexachlorid noch das Hexabromid des Brombenzols darzustellen. Chlor substituiert das Brom des Brombenzols zu leicht u. bei der Einw. von Brom erfolgt Substitution leichter als Addition. Bei der Einw. von alkoh. Kali auf Benzolhexabromid entsteht ein Gemisch von *p*-Dibrombenzol und (1:2:4)-Tribrombenzol und vielleicht noch ein zweites Dibrombenzol. Das aus dem Hexabromid durch nassieren-

den Wasserstoff in saurer alkoh. Lsg. abgeschiedene Benzol giebt mit Chlor beide Modifikationen des Hexachlorids. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 190. 52. [3/3.*].)

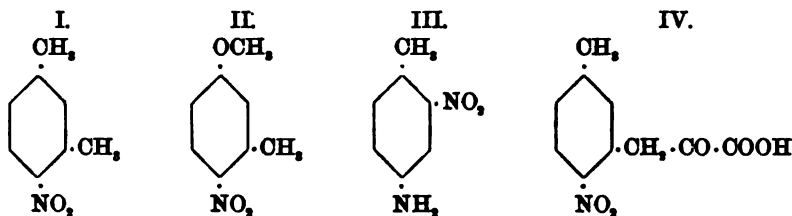
BODLÄNDER.

J. Norman Collie und Colin C. Frye, *Notiz über die Einwirkung von Brom auf Benzol*. ADOR und RILLIET (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 1286. [1875]) haben bei der Einw. von Brom auf überschüssiges Bzl. im Sonnenlicht Dibromadditionsprodd. erhalten, die nach Behandlung mit Zinkäthyl und folgender Oxydation mit Chroms., m-Brombenzoës. und m-Phtals. gaben neben Benzoës., p-Brombenzoës. u. Terephtals., o-Verbb. haben diese Autoren nicht erhalten. Den Vff. gelang es bei einer Wiederholung dieser Behandlung die Ggw. von o-Verbb. nachzuweisen. Es wurden ausserdem p-Brombenzoës. und m-Phtals. isoliert. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 190. 52—53. [3/3.*].)

BODLÄNDER.

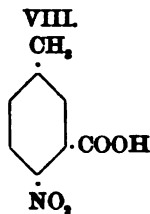
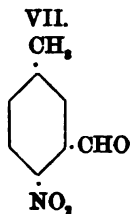
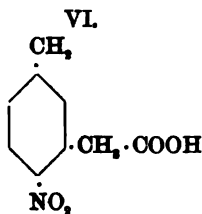
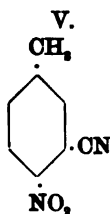
Arnold Reissert u. J. Scherk, *Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf substituierte Nitrotoluole*. Die Ausdehnung der von REISSERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1030; C. 97. I. 1161) beschriebenen Verss. auf weitere Nitrotoluolderivate ergab, daß bei der Kondensation mit Oxalester das Nitro-m-xylol (I.) u. der p-Nitro-m-kresolmethyläther (II.) zu den entsprechenden Nitrophenylbrenztraubensäuren führen, daß aber beim o-Nitro-p-toluidin (III.) der Oxalesterrest lediglich in die NH_2 -Gruppe eingreift, unter B. von Nitro-p-toluidooxals., bez. Di-m-nitro-di-p-tolyl-oxamid. Das Rk.-Prod. aus dem o-Nitrophenyllessigsäureäthylester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, liefs sich nicht in reiner Form gewinnen.

I. Oxalsäurexäthylester und p-Nitro-m-xylol vereinigen sich, in Ggw. von Na-Äthylat in alkohol. Lsg. 3 Tage auf 40° erwärmt, zur o-Nitro-m-methylphenylbrenztraubensäure (IV.) mit höchstens 30% betragender Ausbeute. Kleine gelbe Krystalle aus Eg., welche 1 Mol. Krystallessigs. enthalten, das sie bei 100° verlieren;



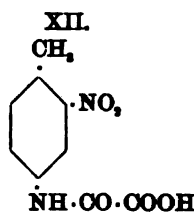
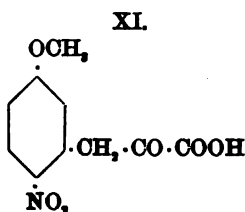
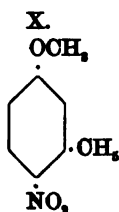
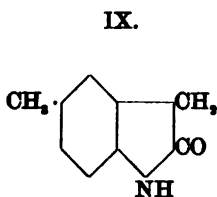
F. 193°; wl. in W. etwas leichter l. in Bzl., CHCl_3 ; all. in A., Ä., Aceton, Eg. — Die Lsgg. der Alkalisalze sind tiefrot gefärbt; FeCl_3 färbt die wss. Lsg. der S. tiefgrün. — Ca- und Ba-Salz sind rotgelb, das Pb-Salz ist orangefarbig; das Cu-Salz stellt eine braune, das Bi-Salz eine gelbe Fällung dar, Hg- und Ag-Salz bilden gelblichweiße MM. — Phenylhydrazon, $\text{NO}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$. Gelbe, harte Kryställchen aus A. + W.; F. 150° unter Zers., ll. in A., Ä., Aceton, Eg.; unl. in W., Lg. — Löst man N_2O_5 auf die sd. wss. Lsg. der o-Nitro-m-methylphenylbrenztraubensäure einwirken, so wird dieselbe unter Entw. von CO_2 in o-Nitro-m-tolunitril (V.) umgewandelt. Gelbliche Krystalle aus W., die sich zwischen 78—120° verflüssigen; ll. in h. W., A., Ä., Eg., etwas schwerer l. in Bzl.; giebt beim Schütteln mit konz. Schwefels. und thiophenhaltigem Bzl. eine intensiv blaue Lsg. — Die Oxydation der S. IV. ergibt, in alkal. Lsg. mit H_2O_2 ausgeführt, o-Nitro-m-tolyllessigsäure (VI.; Krystalle aus h. W.; F. 149° ll.; die farblosen Alkalisalze l. sich leicht in W., auch das grüne Cu-Salz ist in W. ll.), bei Anwendung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + H_2SO_4 o-Nitro-m-tolylaldehyd (VII.); dünne, seidenglänzende Nadeln; F. 61°; ll. in geringer Menge; das Hauptprod. letzterer Rk. ist ein braunrotes Harz; daneben finden sich geringe Quantitäten zweier SS., von den die eine o-Nitrotoluylsäure (VIII.), die andere (farblose

Nadeln vom F. 139°) *Nitrotolylessigsäure* (VI.) zu sein scheint. — *o-Nitro-m-tolylaldehyd-phenylhydrazon*, $\text{NO}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Tiefrote Nadeln aus Eg.; F. 150°; ll. in A., Eg., Aceton. — Die Reduktion der *o-Nitro-m-tolylessigs.* (VI.) mit Sn +



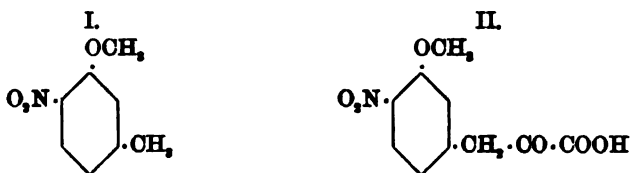
HCl führte zum *p-Methyloxyindol* (IX.; Nadeln aus W.; F. 168° nach vorangegehendem Sintern; ll. in A., Ä., Bzl., CHCl_3 , Aceton, Eg., Alkalien), dessen Acetylderivat, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}(\text{COCH}_3)_2$, aus W. in gelblichen Nadeln vom F. 161° herauskommt, die in A., Ä., Aceton, Eg. ll., in Bzl., CHCl_3 etwas schwerer l. sind.

Kondensation von Oxalester mit *p-Nitro-m-kresolmethyläther*. Erhitzt man das Ag-Salz des betreffenden Nitrokresols in einer Druckflasche mit überschüssigem CH_3J 8 Stdn. auf 100°, so gewinnt man den *p-Nitro-m-kresolmethyläther* (X.) in langen, glänzenden Nadeln (aus Lg.), die bei 55° schm. und ll. sind. Nach der bekannten Methode mit Oxalester kondensiert, geht die Verb. in *o-Nitro-m-methoxyphenylbrenztraubensäure* (XI.) über. Kleine, hellgelbe Krystalle aus Eg.; F. 128°; ll. in Ä., Aceton, A., Eg., schwerer l. in Bal. CHCl_3 ; swl. in W. Die Alkalisalze l. sich mit intensiv dunkelroter Farbe in W.; Ca- und Ba-Salz sind gelbrod und in W. ebenfalls ll. — Bei der Vereinigung des Oxalesters mit *o-Nitrophenyl-essigsäureäthylester* in Ggw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Na}$ bildet sich ein wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht isoliertes Prod., dessen Lsg. tiefblau gefärbt ist. Der durch Einleiten von HCl in die alkohol. Lsg. der *o-Nitrophenylessigsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1043; C. 97. I. 1161) bereitete *Äthylester*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, krystallisierte aus wenig 95%ig. A. in Spießsen vom F. 69°. — Aus Oxalester und *o-Nitro-p-toluidin* (III.) wird bei Anwendung von 4 Mol. Na auf 2 Mol. Ester und 1 Mol. Nitrotoluidin in alkoh. Lsg. die *m-Nitro-p-tolylloxaminsäure* (XII.) erhalten



eine Verb., die auch beim zweistündigen Kochen des Nitrotoluidins mit der 10-fachen Menge des Esters entsteht (vgl. R. MEYER, SEELIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2640; C. 97. I. 48). Krystalle, bez. eine weisse gelatinöse M., die hartnäckig W. zurückhält; F. 179°; all. in h. W.; ll. in A., Ä., Aceton, Eg.; swl. in Bal., CHCl_3 . — Na-Salz, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}$. Weiche, hellgelbe Nadeln aus verd. A. — Wendet man bei obiger Kondensation auf 1 Mol. Nitrotoluidin 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$ und 1 Mol. des Esters an, so bildet sich, neben der eben beschriebenen S., *Di-m-nitro-di-p-tolylloxamid*, $\text{NO}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}_2$. Zu Krystallhäufchen vereinigte Nadeln aus viel Eg.; swl.; indifferent gegen SS. und Alkalien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 387—97. 14/3. [28/2]. Pharmakolog. Inst. d. Univ. Berlin.) STELNER.

Arnold Reissert. *Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrokresolmethyläther.* Der *o*-Nitro-*m*-kresolmethyläther (I.) bildet sich bei der Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz des zugehörigen Nitrokresols; gelbliche Nadelchen aus A. oder Lg.; F. 51–52°. — Bei der Kondensation mit Oxalester und Na-Äthylat nach der im vorstehenden Ref. beschriebenen Methode liefert der Äther die *p*-Nitro-*m*-methoxyphenylbrenztraubensäure (II.). Kleine, hellgelbe, 1 Mol. Krystallessigs. ent-



haltende Kryställchen; F. 161°; wandelt sich beim Lösen in A. in den Äthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_6$, um, der gelbliche kleine Krystalle vom F. 142° darstellt. — Phenylhydrazon, $\text{NO}_2 \cdot (\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$. Gelbe Nadeln aus Eg.; F. 107 bis 108°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 397–98. 14/3. [28/2.]. Pharmakolog. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

A. Piutti u. R. Piccoli. *Über die Einwirkung des Oxal-diäthylesters auf p-Amidophenol und dessen Äther.* Beim Erhitzen molekularer Mengen von *p*-Amidophenol und Äthern desselben mit Oxalsäurediäthylester auf 160° will WIRTHS (Arch. der Pharm. 234 620; O. 97. I. 48) auch die Bild. substituierter Imide der Oxals. vom

Typus $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OR}$ konstatiert haben; da diese Beobachtung mit älteren Angaben von CASTELLANETA (Orosi, September 1893) im Widerspruch stand, so haben Vff. die betreffenden Verss. wiederholt und gefunden, daß WIRTHS' Imide höchstwahrscheinlich mit CASTELLANETA's substituierten Phenylloxaminsäureestern, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OR}$, identisch sind. — Die im folgenden aufgeführten Substanzen sind von SCAOCHI genau kristallographisch untersucht worden. — *p*-Oxyphenylloxaminsäurediäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, aus Oxalester und *p*-Amidophenol. Durchsichtige, glasglänzende, rhombische Prismen oder Nadeln; F. 184 bis 185°; wird von konz. HCl bei 100° in *p*-Amidophenol, Oxalsäure und Chloräthyl zerlegt; bei der Einw. von konz. NH_3 entsteht *p*-Oxyphenylloxamid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (farblose, bei ca. 226° unter Zers. sublimierbare Nadelchen). — Nebenprod. der Rk. ist das *Di-p*-oxyphenylloxamid, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, das in A. u. Essigs. unl. ist u. oberhalb 280° sublimiert; WIRTHS giebt von seinem

Oxalyl-*p*-amidophenol, $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, das mit der vorliegenden Verb. identisch sein dürfte, an, daß es bei 350° noch nicht schmilzt. — Aus *p*-Anisidin u. Oxalester bildete sich analog der *p*-Methoxyphenylloxaminsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$; glänzende, flache, trikline Prismen aus A.; F. 108–109°; l. in sd. W., Essigs., A.; liefert mit konz. NH_3 *p*-Methoxyphenylloxamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, weiße, in A. ll., in h. W. wl. Flocken vom F. 241°. — WIRTHS hat für sein Oxalyl-

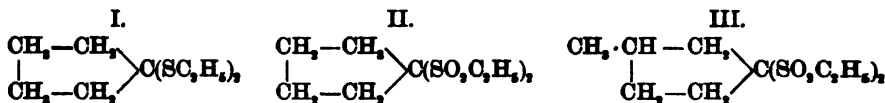
p-anisidin, $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, den F. 115° angegeben. — *p*-Äthoxyphenylloxaminsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, aus Oxalester und *p*-Phenetidin; große, glänzende, hexagonale Lamellen; F. 108–110°; l. in k. W., A., Essigs.; mit alkoh. NH_3 entstand *p*-Äthoxyphenylloxamid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, weiße, in sd.

A. l. Flocken vom F. 241,5°. — Das Oxalyl-*p*-phenetidin, $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, von

WIRTHS soll gleichfalls bei 110° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 330—36. 14/3. [17/2.] Instituto di Chim. farm. e tossicolog. Univ. Neapel.) STELZNER.

P. Cazeneuve und Moreau, *Über die aromatischen Diurethane des Piperazins*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 185—88. 5/3. — C. **98**. I. 335.) HESSE.

O. Wallach und Walther Borsche, *Über Sulfonale cyclischer Ketone*. Leitet man in die eisgekühlte Mischung von 1 Mol. eines cyclischen Ketons u. 2 Mol. eines Merkaptans bis zur Sättigung trockenes HCl-Gas ein, so entsteht, genau wie bei acyclischen Ketonen, ein Merkaptol (I.), welches beim Durchschütteln mit 5%iger KMnO₄-Lsg. leicht zu dem entsprechenden Sulfonal (II.) oxydiert wird. — *Pentanomermerkaptol* (I.), hellgelbes Öl. — *Pentanonsulfonal* (II.), federartige Krystalle aus



W., bez. perlmutterglänzende dünne Tafeln aus A.; F. 127—128°. — *Methylpentanonsulfonal* (III.), glänzende, schiefe Prismen aus verd. Methylalkohol; F. 110,5—111,5°. *Methylhexanonsulfonal* (IV.) wurde, vermutlich wegen der großen Neigung des Methyl-



hexanons zur Selbstkondensation bei Gegenwart von Salzs. nur in geringer Ausbeute erhalten; F. 104—105°; wl. in k. W. — *Heptanonsulfonal* (V.), sternförmige Krystalle aus W., bez. derbe Prismen aus A.; F. 136—138°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 338—39. 14/3. [1/3.] Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

J. Tambor und F. Wildi, *Über stickstoffhaltige Abkömmlinge des Benzalacetophenons*. Wie mit Ketonen (KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 240. 1488. 1891; C. **96**. I. 591; II. 155. 486), so vereinigt sich das Benzalacetophenon, C₆H₅·CH:CH·CO·C₆H₅, auch leicht mit NH₃ und primären, aromatischen Aminen, und zwar nimmt 1 Mol. des ungesättigten Ketons je 1 Mol. Anilin, p-Toluidin u. β-Naphtylamin auf, während es mit je 2 Mol. NH₃, Nitrotoluidin, Nitroanilin oder α-Naphtylamin in Rk. tritt und auf o-Toluidin überhaupt nicht einwirkt. — *Dibenzalacetophenonamin*, NH[CH(C₆H₅)·CH₂·CO·C₆H₅]₂, entsteht, wenn man in der Kälte gesättigtes alkoh. NH₃ bei Zimmertemperatur auf die Lsg. von Benzalacetophenon in der gleichen Menge A. einwirken läßt. Blendend weiße, zu Rosetten vereinigte Nadelchen aus viel A.; F. 163° unter Zers.; Lsg. in konz. Schwefels. pfirsichrot. — Acetylverb. C₂₀H₁₅O₂N·COCH₃. Nadelchen aus verd. A.; F. 149°; in Ä. wl.; sonst ll.; in konz. Schwefels. mit rötlichgelber Farbe l. — *Dibenzalacetophenonnitrotoluidin*, (NO₂)(CH₃)·C₆H₄·N[CH(C₆H₅)·CH₂·CO·C₆H₅]₂, wurde analog, doch in Ggw. von konz. NaOH-Lsg., mit Hilfe des 5-Nitro-o-toluidins bereitet. Schwefelgelbe Nadelchen aus Eg.; F. 203°; zll. in CHCl₃, Bzl., Aceton, Eg.; wl. in Methyl- und Äthylalkohol; unl. in Ä., Lg.; in konz. Schwefels. mit orangegelber Farbe l. — Auch zur Darst. der folgenden Kondensationsprodd. war der Zusatz von konz. Alkali nötig: *Dibenzalacetophenon-o-nitranilin*, NO₂·C₆H₄·N[CH(C₆H₅)·CH₂·CO·C₆H₅]₂; hellrote Nadelchen aus Eg.; F. 243°; ll. in sd. Bzl., CHCl₃, Aceton; wl. in Methylalkohol, Ä.; in konz. Schwefels. — wie auch die folgenden beiden isomeren Verbb. — mit orangegelber Farbe l. — *Dibenzalacetophenon-m-nitranilin*, C₂₀H₁₉N₂O₄; gelbes Pulver; F. 238—240° unter Zers.; wl. — *Dibenzalacetophenon-p-nitranilin*, C₂₀H₁₉N₂O₄; gelbe

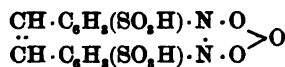
Nädelchen aus Eg.; F. 251—252°; zll. — *Dibenzalacetophenon- α -naphthylamin*, $C_{16}H_7 \cdot N[CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$; grünliche Prismen aus Eg.; F. 180°; wl. in A., Ä., leichter in Bzl., $CHCl_3$; unl. in Lg., Methylalkohol; in konz. Schwefels. mit orange-gelber Farbe l. — *Benzalacetophenonaminlin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, wird erhalten, wenn man molekulare Mengen von Anilin und Benzalacetophenon, in der 20-fachen Menge A. gel., stehen läßt; zu Rosetten vereinigte Nädelchen aus Bzl.; F. 175°; auch bei Ggw. von NaOH entstand dieselbe Substanz, die in Lg., Ä., Holz-geist wl., sonst aber zll. ist, sich in konz. Schwefels. mit grünlicher Farbe l. u. sich bei Destillations- oder Acetylierungsverss. zersetzt. — *Benzalacetophenon-p-toluidin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$; seidenglänzende Nädelchen aus A.; F. 172°; in konz. Schwefels. mit grünlichgelber Farbe l. — *Benzalacetophenon- β -naphthylamin*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$; Nädelchen aus viel Bzl.; F. 200°; Lsg. in konz. Schwefelsäure orangegelb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 349—54. 14/3. [18/2.] Univ.-Lab. Bonn.)

STELZNER.

Eduard Buchner und Ferdinand Lingg, Über β -Isophenylelessigsäure. Erhitzt man *Pseudophenylelessigester* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 634; C. 97. I. 919) im evakuierten Einschmelzrohr 4 Stunden auf 150°, so bildet sich, neben harzigen, polymerisierten Prodd., ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl mit Kp_{16} . 115°, welches nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, wie die l. c. beschriebenen Ester der Pseudo- und der (α) Isophenylelessigs., der Formel $C_{10}H_{10}O$, entspricht. Die Verb., welche als *β -Isophenylelessigester* bezeichnet wird, liefert mit konz. Schwefels. nur eine geringe Gelbfärbung; von $KMnO_4$ in Sodalsg. wird sie sofort oxydiert. Durch Verseifen liefs sie sich in die *β -Isophenylelessigsäure*, $C_8H_8O_2$, überführen, ein krystal-linisches, wl. Pulver (aus W.) vom F. 55—56°. Na-Salz, $C_8H_7O_2 \cdot Na$. — Ag-Salz, $C_8H_7O_2 \cdot Ag$. Ziemlich lichtempfindlicher Nd. — Durch Überführung in das Chlorid u. Einw. von was. NH_3 auf dieses wurde die S. in ihr *Amid*, C_8H_9NO , umgewandelt, welches aus viel Ä. in Gestalt farbloser Blättchen vom F. 98° herauskam und sich mit einem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Körper identisch erwies, den BUCHNER schon früher aus den Mutterlaugen des Pseudophenylacetamids isoliert hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 402—3. 14/3. [28/2.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.)

STELZNER.

C. Ris und C. Simon, Über p-Dinitrodibenzyldisulfosäure. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2618; C. 98. I. 48.) Bei der Behandlung des neutralen Na-Salzes der *Dinitrodibenzyldisulfosäure* auch mit h. starker Salzs. wird nicht die freie S., sondern nur das *saure Na-Salz* ders., $C_{14}H_{11}N_2O_6 \cdot Na$, erhalten; vermutlich haben sich GREEN und WAHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3097; C. 98. I. 328) hierdurch täuschen lassen und dieses Salz für die freie S. gehalten; letztere gewinnt man durch Zerlegung des Ba-Salzes mit Schwefels. als blättrige M., die in W. all., jedoch nicht zerfließlich ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Dinitrostilben-disulfosäure; auch hier scheinen GREEN u. WAHL das saure Na-Salz statt der freien S. in den Händen gehabt zu haben. — Aus ihren Analysen des neutralen Na-Salzes



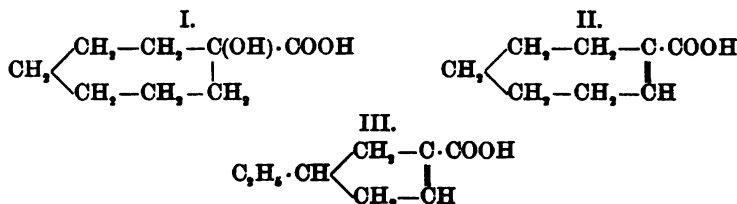
schlossen Vff., daß die wirkliche *Dinitrostilbendisulfosäure*, $C_{14}H_{10}N_2S_2O_6$, noch nicht erhalten wurde; vielmehr scheint statt ihrer eine Nitrosnitroverb., $C_{14}H_{10}N_2S_2O_6$, vielleicht nebenstehender Konstitution,

gewonnen worden zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 354—55. 14/3. [24/2.] Laborat. der Fabrik J. R. GEIGY & Co. Basel.)

STELZNER.

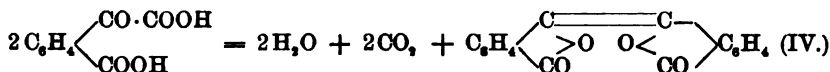
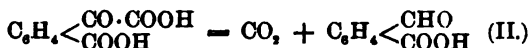
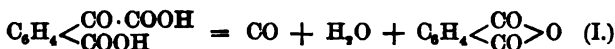
Eduard Buchner und Andreas Jacobi, Über Derivate des Cycloheptans. Die *Oxysuberancarbonsäure* (*Suberylglykolsäure*) (I.) wird bei der Verseifung des Suberony-cyanhydrius gewonnen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1949; C. 97. II. 728); bei der Oxydation mit Salpeters. liefert sie *Pimelinsäure*, $HOOC \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$; die

folgenden ihrer Salze wurden analysiert: $C_8H_{10}O_2 \cdot Na + 2H_2O$. Glänzende Blättchen aus 80% ig. A., die — wie die nachstehenden Salze — bei 150° wasserfrei werden; in W. oder NaOH nicht allzu ll. — $(C_8H_{10}O_2) \cdot Ca + 6H_2O$. — $(C_8H_{10}O_2)_2 \cdot Ba + 6H_2O$. — $(C_8H_{10}O_2)_2 \cdot Pb + \frac{1}{2}H_2O$. Büschelförmig gruppierte, glänzende Nadeln aus sehr viel W. — $C_8H_{10}O_2 \cdot Ag$. Glänzende Nadeln aus W. — Erhitzt man Oxysuberan-carbons. mit der 20-fachen Menge konz. Salzs. 1 Stunde auf 120–125°, so wird ein

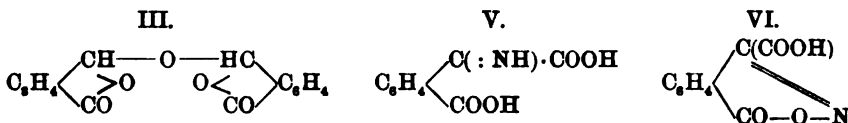


dickflüssiges, allmählich erstarrendes Öl erhalten, das wahrscheinlich die analoge *Chlorsuberancarbonensäure* repräsentiert, da es beim Kochen mit wss. oder alkoh. NaOH in *Suberencarbonensäure* (II.) übergeht. Glänzende Täfelchen aus 15% igem Sprit; F. 51–53° (53–54°; SPIEGEL, LIEBIG's Ann. 211. 119; C. 82. 37). Diese S., welche beim Erwärmen mit konz. Schwefels. *p-Toluylsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, ergibt, ist möglicherweise mit der *Δ¹-1,4-Äthylcyclopentencarbonensäure* (III.) von EINHORN und WILLSTRÄTTER (LIEBIG's Ann. 280. 136; C. 94. II. 366) identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 399–402. 14/3. [28/2.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

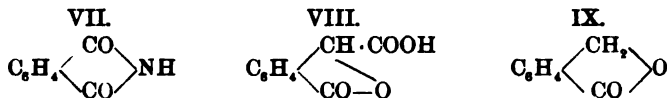
C. Graebe u. F. Trümpy, *Über Phthalonsäure (Phenäthylonsäuremethylessäure-1,2)*. Die *Phthalonsäure* oder *Benzoylameisensäure-o-carbonsäure*, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, wurde zuerst von ZINCKE und BREUER (LIEBIG's Ann. 226. 53; C. 84. 973) bei der Oxydation von Oxyphenylnaphtochinon erhalten, später von SCHERKS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 380) aus Hydrindoncarbons. und von HENRIQUES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1608; C. 88. 855) aus α -Naphtol durch Oxydation mit KMnO_4 gewonnen. Mit einer Ausbeute von 80–95 g aus 100 g des KW-stoffes stellt man sich die S. jedoch am bequemsten aus Naphtalin nach dem Verf. von TOHERNIAC (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 139; C. 98. I. 620; PROCHÁZKA, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3108; C. 98. I. 342) dar, indem man wie folgt arbeitet: 100 g Naphtalin, 625 g KMnO_4 und $6\frac{1}{4}$ l W. werden in einer Blechflasche mit aufsteigendem Kühler solange (3–4 Stdn.) im lebhaften Sd. erhalten, bis die Fl. farblos geworden ist; dann legt man den Kühler um und dampft ein, wobei ein großer Teil des Naphtalins mit übergeht, der Rest des KW-stoffes scheidet sich aus der erkalteten Lsg. in fester Form ab und wird durch Filtrieren entfernt. Nach Zugabe von 220–240 g H_2SO_4 wird weiter bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Ä. extrahiert, dann der Ä. verjagt und aus dem hinterbleibenden Gemisch von 8–9 Tln. Phthalonsäure und 1–2 Tln. Phthals. die erstere durch wenig W. ausgezogen. — Die Phthalons., die, wie im folgenden gezeigt wird, ein vortreffliches Material für die Darst. mancher, bislang schwer zugänglicher Phthalsäurederivate ist, krystallisiert aus W. mit 2 Mol. H_2O , die langsam bei 80–90°, schnell bei 110–120° unter intermediärer Verflüssigung der Substanz entweichen. Die wasserhaltige S. beginnt bei 50° zu schm., wird bei 70 bis 80° ganz flüssig u. erstarrt dann allmählich wieder; F. der wasserfreien Verb. 144,5° (korr.). 115 Tle. wasserfreier S. l. sich in 100 Tln. W. von 15°; die S., welche sehr leicht übersättigte, sirupdicke Lsgg. bildet, wird von A. und Ä. reichlich, von CHCl_3 nur sehr schwierig aufgenommen; mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Beim Erhitzen auf 180° und darüber werden folgende Prodd. erhalten: *Phthalsäureanhydrid* (I.), *Phthalaldehydsäure* (II.), bezw. deren *Anhydrid* (III.) und *Diphtalyl* (IV.), indem sich CO , bezw. CO_2 und W. abspalten, wie folgende Gleichungen zeigen:



Das Phtalaldehydsäureanhydrid, auch als *Diphtalidäther* (III.) zu bezeichnen, wurde von RACINE (LIEBIG's Ann. 239. 90; Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. Ref. 370; C. 87. 853) aus Bromphtalid und Phtalaldehyds. gewonnen; rasch und fast quantitativ bildet es sich beim Erhitzen von Phtalaldehyds. auf 240—250°. — Durch folgende Rk. lassen sich die *Phenylglyoxylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, die *Phtalonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, und die *Phenylglyoxyldicarbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, von einander unterscheiden. Übergießt man die SS. mit thiophenhaltigem Bzl. und fügt konz. Schwefels. hinzu, so färbt sich das Vitriol beim Vorliegen der beiden ersteren intensiv rot, bei Ggw. der letzteren braungelb; auf Zusatz von W. färbt sich das Bzl. nur bei Anwesenheit von Phenylglyoxyla. karmoisinrot. — Dampft man die Phtalons. mit überschüssigem NH_3 zur Trockne ein, so bildet sich neben geringen Mengen einer hochschm. Substanz eine *Säure* $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$, der vielleicht die Formel V. zu geben ist. Diese Verb. schm. und zers. sich zum Teil bei 90—100°;



rasch erhitzt, zerfällt sie bei 110—120° unter Aufblähen; wl. in W.; ll. mit intensiv gelber Farbe in A.; l. in konz. Salzs. mit hellgelber Farbe; bei Anwendung von nur wenig HCl scheidet W. die S. unverändert wieder ab, bei Anwesenheit von viel HCl wird dagegen eine klare, fast farblose, blau fluoreszierende Fl. erhalten. — Mit Hydroxylamin reagiert Phtalons. unter B. des *Oxims* (VI.), bezw. von durch Abspaltung von CO_2 und Umlagerung aus diesem hervorgangenen *Phtalimid* (VII.). Das Oxim schm. bei 167—168° (oder 177—178°?); die intensiv roten Legg. in Alkalien entfärben sich beim Kochen unter Entstehung von Phtalimid und *Phtalamin-säure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. — *Phtalidcarbonsäure* (VIII.), welche SCHERKS durch Reduktion mit Na-Amalgam aus der Phtalons. dargestellt hat, wird in fast theoretischer Ausbeute bei Verwendung von Zn (granuliert oder in Blechform) und HCl erhalten; beim Destillieren dieser S. entsteht mit bis zu 90% Ausbeute durch CO_2 -Abspaltung *Phtalid* (IX.). — *Phtalaldehydsäure* (II.) läßt sich aus der Phtalons. mit

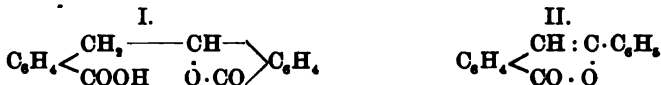


annähernd gleich gutem Erfolge nach den beiden für die Umwandlung von Ketonss. in Aldehyds. bekannt gewordenen Verff. darstellen. Das BOUVEAULT'sche Verf., welches sich auf das Verhalten der Phenylimide von SS. beim Erhitzen gründet (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 1014; C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1062; C. 96. II. 27) ist für den vorliegenden Fall den Usines du Rhône patentiert worden; Vfl. haben, weil sie sich als bequemer erwies, größtenteils die Methode von HINSBERG

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3235; C. **92**. I. 13) benutzt und wie folgt gearbeitet: 10 g wasserfreie Phthalonsäure wurden mit einer 5,5 g Na_2CO_3 enthaltenden Sodalag. zur Trockne verdampft und das so erhaltene Na-Salz in 40–50 ccm einer auf 60° erwärmten, 40%ig. NaHSO_4 -Lsg. eingetragen; dann wurde wieder zur Trockne eingedampft, angesäuert und mit Ä. ausgezogen. Ausbeute 63–65%, der Theorie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 369–75. 14/3. [28/2.] Genf.)

STELZNER.

C. Graebe und F. Trümper, *Über Homophthalsäure (Phenäthylsäure-methylsäure-1,2)*. Die Phthalsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, die nach der im vorstehenden Ref. gegebenen Methode leicht darstellbar ist, wird von HJ (D. 1,67) + rotem P glatt zu Homophthalsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, reduziert. Diese S. geht, wie berichtet W. WISLICIENUS angegeben hat (LIBBIG's Ann. **233**. 106; C. **86**. 573) bei ungefähr 190° in ihr Anhydrid über; steigert man die Temperatur auf 230° , so wandelt sie sich, unter Verlust von CO, in Hydrodiphthallactonsäure (I) um. Da auch diese Rk. fast quantitativ verläuft, so ist hiermit ein bequemer Weg zur Darst. einer bisher schwer zugänglichen Substanz (vgl. J. WISLICIENUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2181) eröffnet. — Bei der Kondensation des Anhydrids der Homophthalsäure mit Bzl. in Ggw. von AlCl_3 reagiert der KW-stoff, wie in vielen ähnlichen Fällen, mit dem Carboxyl der längeren Seitenkette u. liefert die von GABRIEL u. MICHAEL (Ber. Dtsch. chem.



Ges. **11**. 1018; C. **78**. 534) entdeckte β -Desoxybenzoxincarbonsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, die beim Erhitzen auf etwas über 160° oder beim Behandeln mit PCl_5 in das ebenfalls durch GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2445) bekannt gewordene Isobenzalphenon (II) übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 375–77. 14/3. [28/2.] Univ.-Lab. Genf.)

STELZNER.

M. Scholtz, *Einwirkung von o-Xylylenbromid auf primäre, sekundäre und tertiäre Amine*. Vf. hat früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2402; C. **91**. II. 424) gezeigt, daß o-Xylylenbromid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Br})_2$, mit NH_3 unter B. des Ammonium-

bromides $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{N} < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}_6\text{H}_4$ reagiert, aus welchem durch Einwirkung

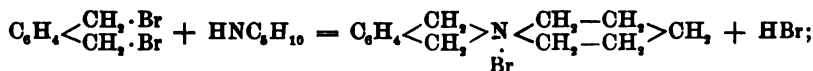
Br

von NH_3 bei höherer Temperatur eine Base $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ erhältlich ist. — Beim Ersetz des NH_3 durch primäre Amine zeigten sich bemerkenswerte Unterschiede in der Art der Einw., welche sich auf die sterische Hinderung des normalen Verlaufs der Rk. im Sinne der Gleichung:

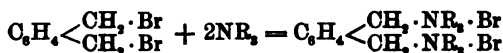


durch zur NH_2 -Gruppe orthoständige CH_2 - oder OCH_2 -Gruppen zurückführen lassen. Während nämlich Anilin, m- und p-Toluidin, sowie p-Anisidin ganz normal die zu erwartenden N-Alkyldihydroisindole ergaben, lieferten o-Toluidin, a. m-Xylidin u. Pseudocumidin Verbb. vom Typus $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{Alph.})_2$, o-Anisidin u. α -Naphthylamin (der zweite Benzolkern des Naphtalins wirkt auch hier wie ein Orthosubstituent) führten, unter Einw. auf nur ein Br-Atom des o-Xylylendibromids zu bromhaltigen Körpern $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{Alph.}$ Benzylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, bei welchem die NH_2 -Gruppe durch den Methylene rest vom Benzolkern getrennt ist, wirkt viel energischer, als die aromatischen Amidoverbb. ein und lieferte N-Benzyl-

dihydroisindol (s. u.). — Sekundäre Amine, wie Piperidin, Diäthyl- und Disobutylamin vereinigen sich mit o-Xylylendibromid zu quaternären Ammoniumbasen:

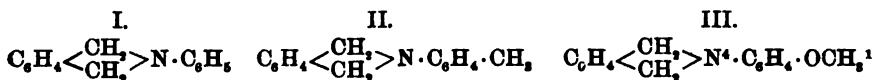


in diesen ist bei Temperaturen von etwa 200° das Br durch Aminreste ersetzbar. Abweichend verhielten sich Monomethylanilin und Diphenylamin: sie lieferten Verb. der Form $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\cdot\text{NR}\cdot\text{R}')_2$; vielleicht ist die Ursache für das Ausbleiben der Ringschließung darin zu suchen, daß das N-Atom in diesen Basen mit einem, bezw. zwei tertiären C-Atomen in Verb. steht. — Tertiäre Amine addiert das o-Xylylendibromid zu Diammoniumverb.:

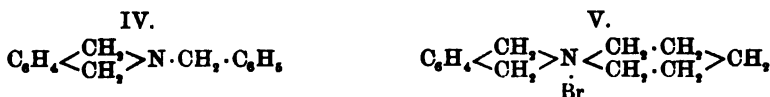


Silberoxyd erzeugt aus derartigen Substanzen rote oder grüne Farbstoffe, die verwandt sein dürften mit den Prodd. der Einw. von Alkalien auf Pyridin- u. Chinolinjodalkylate (vgl. OECHEMER DE CONINCK, Bull. Soc. Chim. Paris [2] 42. 177; C. 86. 969; C. r. d. l'Acad. des sciences 102, 1479; HOOGWERFF und VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas 2. 41. 317; 3. 337; C. 83. 484; 84. 138; 85. 254; DECKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 3326; C. 93. I. 393.)

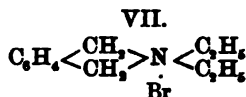
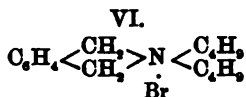
Mischt man in CHCl_3 gelöstes o-Xylylendibromid mit eben solchen Legg. primärer Amine, so tritt alsbald, unter Abscheidung von bromwasserstoffs. Amin, die gewünschte Rk. ein; so wurden erhalten: *N*-Phenylidihydroisindol (I) aus $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\cdot\text{Br})_2$ und Anilin. Seidenglänzende Blättchen aus A.; F. 165°; besitzt keine basischen Eigenschaften. — *Xylylendi-o-toluidin*, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2$. Glänzende Blättchen aus viel A.; F. 148°; nur schwach basisch. — *m-Toluyldihydroisindol* (II). Lange Nadeln aus A.; F. 115°; all. in h. A., Aceton. — *p-Toluyldihydroisindol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}$. Seidenglänzende Blättchen; F. 195°. — *Xylylendi-m-xylydin*, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\cdot\text{NH}^+\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2$. Blättchen; F. 106°. — Auch das in reiner Form schwer erhältliche *Xylylendipseudocumidin*, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2\cdot\text{NH}^+\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2$, krystallisiert in Blättchen. — *N-p-Anisidylidihydroisindol* (III). Glänzende Blättchen aus viel A.;



F. 214°. — *o-Brommethyltolyl-o-anisidin*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, Prismen. — *o-Brommethyltolyl-α-naphtylamin*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, Krystallpulver; F. 240–242°. — *N-Benzylidihydroisindol* (IV) muß wegen der Heftigkeit der Rk. in ziemlich starker Verdünnung der Komponenten mit CHCl_3 und unter Kühlung bereit werden. Blättchen aus A.; F. 41°; all. in A. — Chlorhydrat. Feine Nadeln; F. 198°. — Durch Vereinigung von o-Xylylendibromid mit sekundären Aminen wurden folgende Verb. dargestellt: *o-Xylylenpiperidoniumbromid* (V). Weißes Krystallpulver aus $\text{CHCl}_3 + \text{A.}$; F. 234°; gegen Ätzalkalien auch beim Kochen beständig; die durch Ag_2O in Freiheit gesetzte Ammoniumbase schmeckt intensiv bitter u. besitzt stark ätzende Eigenschaften. — Pt-Salz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NCl})\cdot\text{PtCl}_4$. Orangefarbene gefiederte Nadeln aus W., die oberhalb 230° verkohlen. — Au-Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Zolllange Nadeln aus W.; F. 180°. — Fügt man zur Leg. des



Xylylenpiperidoniumjodides in HJ gel. J, so erhält man ein *Perjodid*, $C_{12}H_{12}NJ \cdot J$; glänzende, blauschwarze Prismen aus A.; F. 92°; all. in A., Aceton. — *o*-Xylylendiisobutylammoniumbromid (VI) Tafeln; F. 273°; all. in W., A., $CHCl_3$; unl. in Ä. — Perbromid und Perjodid sind ölig. — Au-Salz, $C_{12}H_{12}NCl \cdot AuCl_4$, F. 129°. — Pt-Salz ($C_{12}H_{12}NCl$) $_2 \cdot PtCl_4$. Ll. Tafeln; F. 208°. — *o*-Xylylendiäthylammoniumbromid (VII). In W., A., $CHCl_3$, all. in Ä. unl. Sirup. — Au-Salz, $C_{12}H_{12}NCl \cdot AuCl_4$, schm. bei 124°. — Pt-Salz, ($C_{12}H_{12}NCl$) $_2 \cdot PtCl_4$. Lange Nadeln aus W.; F. 225°. — Durch 8-stündiges Erhitzen dieser Ammoniumbromide mit sekundären Aminen auf 200° ließen sich die folgenden zweisäurigen Basen darstellen: Xylylendipiperidyl, $C_6H_4(CH_2 \cdot N : C_6H_{10})_2$. Gelbe Fl.; Kp_{760} . 190—195°; bei der Dest. unter gewöhnlichem

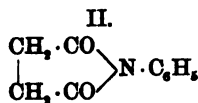
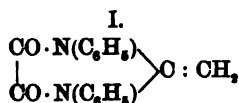


Druck tritt Geruch nach NH_3 auf. — Pt-Salz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Mkr. Prismen, die sich von 230° ab schwärzen und bei 240° aufschäumen. Au-Salz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Glänzende, lange, bei rascher Abscheidung verfilzte Nadeln aus W.; F. 204°. — In methylalkoh. Lsg. addiert die Base 2 Mol. CH_3J zu dem *Jodmethylat*, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot (CH_3J)_2$, das aus W. in feinen Nadeln vom F. 234° krystallisiert. — Xylylendiäthylamin, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$, Kp_{760} . 170—175°. — Xylylendiisobutylamin, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_4H_9)]_2$. Blättchen aus A.; F. 56°; Kp_{760} . oberhalb 200°; all. in A., Ä. — Xylylenpiperidyläthylamin, $(C_6H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \cdot N : C_6H_{10}$, aus Xylylenpiperidoniumbromid und Diäthylamin; Kp_{760} . 175—180°. — Jodmethylat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot (CH_3J)_2$, F. 216°. — Pt-Salz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, wird aus W. durch A. krystallinisch gefällt; verkohlt oberhalb 200°, ohne zu schm. — Xylylenpiperidyläthylamin, $(C_6H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : C_6H_{10}$, Kp_{760} . 196—198°. — Xylylendiäthylphenylamin, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5]_2$, aus *o*-Xylylenbromid und Methylanilin in $CHCl_3$. Glänzende Blättchen aus A.; F. 110°; wird aus der Lsg. in konz. Salzs. durch W. wieder abgeschieden. — Xylylendiphenylamin, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_6H_5)]_2$. Krystalle aus Eg. oder Aceton + W., bezw. $CHCl_3$ + A.; F. 179°. — Durch Vereinigung mit tertiären Basen gehen, wie eingangs erwähnt, aus dem *o*-Xylylendibromid Diammoniumbasen hervor. Die Verb. aus *Tripropylamin* ist ölig, in W., A., $CHCl_3$ all. und liefert ein gleichfalls öliges Perbromid; dagegen ist das Kondensationsprod. mit Pyridin gut krystallisiert. — Xylylendipyridoniumbromid, $C_6H_4(CH_2 \cdot NBr : C_6H_5)_2$. Würfelförmige, in W. all. Krystalle; F. 134°. — Perbromid, $C_{12}H_{12}N_2Br_2 \cdot Br_2$. Orangefarbene Prismen vom F. 141°; durch Zufügen von Br-W. zur alkoh. Lsg. des Bromides erhältlich. — Schüttelt man das Bromid mit feuchtem Ag_2O , so erhält man ein alkalisches rotes Filtrat, welches beim Eindampfen einen dunkelroten, anscheinend amorphen Rückstand hinterläßt; die dunkelrote Lsg. in HCl färbt sich beim Kochen intensiv grün und scheidet mit NaOH einen rotbraunen, flockigen Nd. ab. Auch in KOH löst sich das Bromid mit roter Farbe; beim Schütteln mit feuchtem $AgCl$ entsteht das analoge Chlorid, von welchem sich folgende Salze ableiten: Pt-Salz, $C_{12}H_{12}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Orange Prismen; F. 245—246°; wl. in h. W. — Au-Salz, $C_{12}H_{12}N_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3$. Mkr. Prismen; F. 240°; swl. in h. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 414—31. 14/3. [26/2.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

STELZNER.

H. v. Pechmann und Wilhelm Schmitz, *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Anilide zweibasischer Säuren*. Beim Kochen von Oxanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat entsteht, wie v. PECHMANN kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2791; C. 98. I. 92) gezeigt hat, unter Ring-schluss *Vinyldenoxanilid* (I.); bei dem Vers., die gleiche Rk. auf die Anilide anderer

zweibasischer SS. zu übertragen, wurde aus Carbanilid, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, und Malonanilid, $\text{CH}_2(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, unter CO_2 -Entw. lediglich *Acetanilid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,



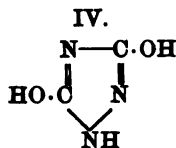
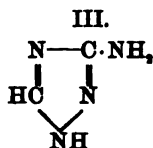
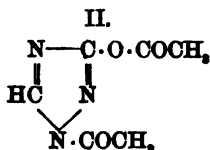
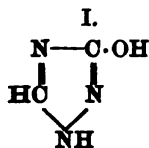
erhalten, während aus Succinanilid, $(-\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, *Succinanil* (II.) entstand. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 336—37. 14/3. [26/2.] Chem. Lab. der Univ. Tübingen.)

STELZNER.

Marcel Delépine, *Thermochemie: Hydramide und isomere Basen*. Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher (S. 500) mitgeteilt worden. Nachzutragen sind folgende Angaben des Vf.'s über die Salze der isomeren Basen. Die Salze werden am besten durch Zusatz von mäßig verd. S. zur lauwarmen alkoh. Lsg. der Base dargestellt. Die Salze krystallisieren ohne Krystallwasser. Amarinnitrat hat F. 165°. — Furfurinnitrat, F. 154° unter Zersetzung. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 173—76. 5/3.)

HESSE.

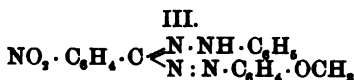
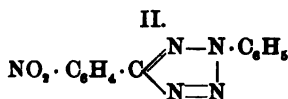
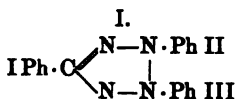
O. Widman und Astrid Cleve, *Über das 3-Oxy-1,2,4-triazol und einige Acidylsemicarbazide*. Die Umwandlung des Phenylsemicarbazides, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, in 1-Phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol u. die Kondensation einiger Acidylphenylsemicarbazide zu homologen Phenoxytriazolen ist von WIDMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2612; **29**. 1946; C. **94**. I. 34; **96**. II. 488) bereits beschrieben worden; jetzt teilen die Vf. mit, daß sich das Semicarbazid selbst (in Form seiner Acetonverb. angewandt) beim mehrstündigen Kochen mit stärkster Ameisensä. (D. 1,23) in *Di-formylsemicarbazid*, $(\text{CHO})_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (farblose, schief abgeschnittene Prismen aus A., F. 158°; II. in W., A.; unl. in Ä.; reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, sondern erzeugt in derselben einen flockigen, blaugrünen Nd.), u. weiterhin in *3-Oxy-1,2,4-triazol* (I.) umwandeln läßt. Harte, derbe, schief abgeschnittene Tafeln, F. 234°; II. in W., A.; unl. in Ä.; reduziert FEHLING'sche Lsg. auch nicht beim Kochen; besitzt saure, jedoch keine basischen Eigenschaften; wird von FeCl_3 nicht gefärbt. — Ag-Salz, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O} \cdot \text{Ag}$, gallertartiger oder käsig Nd.; swl. in w. verd. NH_3 ; schwärzt sich nicht am Licht oder beim Kochen; färbt sich bei 100° etwas gelblich und verpufft schwach oberhalb 150°. — Basisches Cu-Salz, $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O} \cdot \text{OCu})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, blaugüne, gallertartige Fällung, bezw. dunkelblaugrünes Pulver; unl. in W., A. — Diacetyloxytriazol (II.), dünne, platte, stumpf zugespitzte Nadeln aus A., F. 137°. — Mit dem



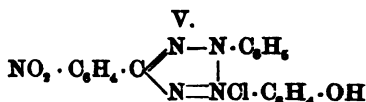
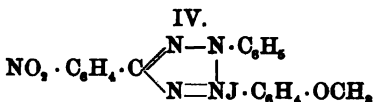
Oxytriazol (I.) sind nahe verwandt das Amidotriazol (III.) von MANCHOT (Inaug.-Dissert., München 1895) u. das Dioxytriazol (IV.) von PELLIZZARI u. CUNEO (Annali Chim. Farm. **19**. 260; C. **94**. II. 168); jedoch gelang die Überführung der Verb. III. durch Diazotieren etc. in die Verb. I. nicht. — Verss., die im Folgenden beschriebenen Acidylsemicarbazide in Oxytriazole umzuwandeln, scheiterten an der leichten Verseifbarkeit der Substanzen. — *Acetylsemicarbazid*, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, wird erhalten, wenn man fein gepulvertes Semicarbazid mit Essigsäureanhydrid bis zu erfolgter Lsg. erwärmt und mit A. fällt; harte, schwere Krystallwarzen, F. 165°. II. in W., w. A.; unl. in Ä. — *Isobutyrylsemicarbazid*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot$

NH₂, wird analog dargestellt. Kleine, harte Krystalle aus A. + Ä., F. 163°; all. in W., A.; unl. in Ä. — *Benzoylsemicarbazid*, C₆H₅CO·NH·NH·CO·NH₂, wird bereitet durch Zusammenreiben von Semicarbazid mit Benzoesäureanhydrid und Zusammenschmelzen der M. auf dem Wasserbade. Rhombische Tafeln aus Ä.-A. oder viel W., F. 225°; wird weder beim Kochen mit W., noch beim Erhitzen auf 180° verändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 378—81. 14/3. [Jan.] Univ.-Lab. Upsala.) STELZNER.

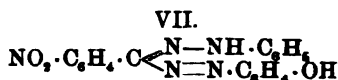
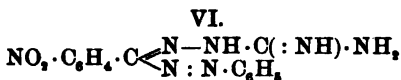
Edgar Wedekind, *Über die Bildungsweisen des p-I-Nitrodiphenyltetrazols*. Das *p-I-Nitrodiphenyltetrazol* (II.), welches Vf. späterhin zum Phenyltetrazol abzubauen gedenkt, wurde auf zwei Wegen erhalten: I. Methode. *p-I-Nitro-p-III-methoxyformazylbenzol* (III.; Vf. bezeichnet die Tetrazol- und Guanazylverb. im Sinne des Schema I.) liefs sich wie folgt darstellen: Zu einer eiskühlten Lsg. von 360 g



alkoh. KOH (1 : 5) wurde eine 40—50° w. Lsg. von 21,5 g Phenylhydrazin u. 30,2 g p-Nitrobenzaldehyd in 2 l A. u. gleichzeitig unter Röhren eine aus 24,6 g p-Anisidin bereitete alkoh. Diazolsg. gegeben, wobei sich die Temperatur der Rk. auf ca. 30° hielt. Glänzende, braune Nadeln aus CHCl₃ und A., F. 199°; Lsg. in organischen Solventien tiefrot, in konz. Schwefels. tiefgrün, in alkoh. Salzs. marineblau; unl. in A., Lg.; konz. Salpeters. l. unter Entfärbung, auch die Eg.-Lsg. entfärbt sich beim Zufügen von Zn-Staub. — Löst man 6 g dieser Verb. in 70 g CHCl₃, giebt 26%ige alkoh. Salzs. hinzu u. leitet N₂O₂ bis zur Entfärbung ein, so bildet sich ein amorphes Chlorid, welches in wss. Lsg. von KJ in das gut krystallisierende *p-I-Nitro-III-methoxytriphenyltetrazoliumjodid* (IV.) umgewandelt wurde. Eigelbe Krystalle aus



viel W., die bei 139—140° sintern, bei 166—168° schm. und wl. sind. — Zur Darst. des *p-I-Nitro-p-III-oxytriphenyltetrazoliumchlorids* (V.) wurde das erwähnte Chlorid mit der 10—12,5-fachen Menge rauchender Salzs. 2 Stunden auf 140—150° erhitzt. Hellgelbe Nadelchen aus W., die bei ca. 170° sintern, sich bei 208—209° schwärzen und bei 233° aufschäumen; in Alkalien mit rotgelber Farbe l.; dissociert beim Umkrystallisieren aus W. oder A. u. gleicht im übrigen dem Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1852 (C. 96. II. 538) erwähnten p-Oxytriphenyltetrazoliumchlorid. Durch Oxydation mit KMnO₄ entsteht aus dem Chlorid das *p-I-Nitrodiphenyltetrazol* (II.), ein weisses, krystallinisches Pulver aus Aceton vom F. 199—200°. — Bequemer ist die Gewinnung dieser Substanz nach der Methode II durch Oxydation von *p-Nitroguanazylbenzol* (VI.)

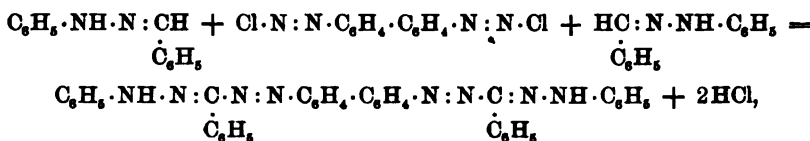


mittels konz. Salpeters.; der Körper ist in Aceton, Eg., CHCl₃, Bzl. zl., weniger in Ä., A., Lg. w in konz. Salpeters.; sehr beständig.

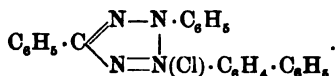
p-I-Nitro-*p*-III-formazybenzol (VII.) entsteht aus Verb. V. bei der Reduktion mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in ammoniakal. Leg. Braunrote, verfilzte Nadeln aus CHCl_3 + Lg., F. 194°; mit Ausnahme von Lg. zll.; Leg. in konz. Schwefels. dunkelgrün, in konz. Salpeters. farblos. — Bei der Einw. von konz. Salpeters. auf *p*-Nitrobenzalamidoguanidin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : (\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$, bei niedriger Temperatur entsteht Dinitrobenzalamidoguanidin, $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : (\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$, gelbe Nadelchen aus W., F. 248—249°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 473—79. 14/3. [23/2.] Polytechnikum Riga.)

STELZNER.

Edgar Wedekind, Über den halbseitigen Ersatz einer Diazogruppe im Diphenyltetrazochlorid durch Wasserstoff. Im Diphenyltetrazochlorid, $\text{Cl} : \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Cl}$, dessen Darst. in fester Form kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2800; C. 98. I. 99) von CASTELLANETA beschrieben worden ist, besitzt die eine Diazogruppe eine geringere Reaktionsfähigkeit als die andere; hiervon wird in der Technik bereits bei der Gewinnung mancher unsymm. Tetrazofarbstoffe Gebrauch gemacht. Auf den Umstand, daß von w. A. nur eine $\text{N} : \text{N} \cdot \text{Cl}$ reduziert wird, ist der etwas unerwartete Verlauf der folgenden Rkk. zurückzuführen. Läßt man auf Benzaldehydphenylhydrazon in etwa 35—40° w. alkoh. KOH-Leg. Diphenyltetrazochlorid einwirken, so verläuft der Prozess im wesentlichen nicht nach der Gleichung:



sondern es entsteht ganz überwiegend Phenylformazybenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} : \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, weil sich im Laufe der Rk. das Tetrazodiphenylchlorid, $\text{Cl} : \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Cl}$, größtenteils in das Diazoniumchlorid des *p*-Amidodiphenyls, $\text{Cl} : \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, umgewandelt hat. Das phenylierte Formazybenzol wird beim vorsichtigen Zusatz von A. zu seiner Leg. in CHCl_3 als dunkelviolettes Pulver oder in Form grünvioletter Krystalle mit bronzefähnlichem Reflex erhalten, F. 174°; ll. in CHCl_3 , weniger l. in Aceton, CS_2 , Bzl., Lg.; fast unl. in Ä., Eg., A.; die rote Leg. in konz. Schwefels. wird beim Erhitzen gelbbraun; nach der LIEBIG's Ann. 295. 335 (C. 97. I. 1050) gegebenen Vorschrift mit N_2O_5 oxydiert, liefert die Substanz ein Tetraphenyltetrazoliumchlorid (Diphenyldiphenyltetrazoliumchlorid) der Formel:



Gelbliche Nadeln aus A. + W., die bei 156° sintern, bei 175° zu schm. anfangen und von alkal. Reduktionsmitteln in das phenylierte Formazybenzol zurückgeführt werden. — Das nach der obigen Gleichung zu erwartende Di-formazybenzol wurde nur in geringer Menge und nicht ganz rein (F. 195—217°) erhalten. — Läßt man alkal. Phenollag. auf erwärmte alkoh. Tetrazodiphenylchloridleg. einwirken, so führt die Rk. in ähnlich abnormer Weise zum *p*-Phenylloxazobenazol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Bronzeartige Blättchen aus Anilin, deren F. zwischen 280—300° schwankt; l. in w. Alkalien; zwl. in Ä., Bzl., Eg., CHCl_3 , besser l. in Anilin, Aceton, A.; die w. Legg. in Soda oder Pottasche sind hellrot u. scheiden allmählich wl. gelbe Alkalisalze ab; in konz. Schwefels. ist das Phenylloxazobenazol mit tief karmoisinroter Farbe l.; aus der roten Leg. in w. konz. Salpeters. fällt W. ein gelbliches Nitroprod. — Seide wird von der Leg. des K-Salzes hellgelb angefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 479 bis 483. 14/3. [23/2.] Polytechnikum Riga.)

STELZNER.

P. Cazeneuve u. Moreau, *Über aromatische Urthane des Conioids*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 188—90. 5/3. — C. 98. I. 619.) HESSE.

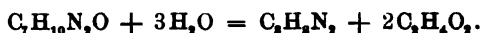
J. N. Collie und Thomas Tickle, *Darstellung einiger Nitro- und Amidooxy-lutidine*. LAPWORTH und COLLIE haben (J. Chem. Soc. London 71. 838; C. 97. II. 490) gezeigt, daß verschiedene Nitro- u. Amidoderivate des Pyridins durch Nitrierung und Reduktion gewisser Oxypyridinverb. erhalten werden können. Diese Verb. entsprechen in der Pyridinreihe den Nitro- und Amidophenolen in der Benzolreihe; einige ihrer Rkk., namentlich mit Oxydationsmitteln, sind denen der Alkaloide ähnlich. Pseudolutidostyryl (α - γ -Dimethyl- α' -oxypyridin) giebt bei der Nitrierung ein Nitropseudolutidostyryl, $C_8H_9N(CH_3)_2(OH)NO_2$; hellgelbe Nadeln, F. unter starker Zers. 250°. Nitro- und Hydroxylgruppe nehmen zu einander o-Stellung ein; trotzdem ist die Substanz mit Dampf nicht flüchtig. Mit Alkalien bildet sie schöne gelbe Verb. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzs. entsteht ein Amidopseudolutidostyryl, dessen salzsaures Salz $C_8H_9N(CH_3)_2(OH)NH_2 \cdot HCl$ in Nadeln krystallisiert, die sich bei 235 bis 240° zers. Die freie Base kann durch Natriumcarbonat in Form von dünnen Nadeln, F. 205°, abgeschieden werden. Sie ist all. in h. W., wl. in k. W. oxydiert sich leicht und wird in wss. Leg. beim Kochen braun. Die Leg. reduziert sofort Silbernitrat. Ferrichlorid giebt zuerst eine rote, darauf eine hellgrüne Farbe. Eine Leg. in konz. Schwefels. wird durch einen Tropfen rauchender Salpeters. sofort purpurn gefärbt. Die Base bildet ein Chloroplatinat und ein Acetylderivat, F. 255°.

Durch Nitrierung von Pseudolutidostyrylcarbonsäureäthyläther, F. 137—138°, erhält man eine Nitroverbindung, $C_8H_9N(CH_3)_2(OX)(CO_2C_2H_5)NO_2$, F. 215°, gelbe Nadeln, die durch Verseifung in die freie S. umgewandelt wird. Letztere hat F. 260° u. ist farblos, bildet aber hellgelbe Salze, verliert beim Erhitzen Kohlendioxyd und geht in das oben beschriebene bei 250° schm. Nitropseudolutidostyryl über. Durch Reduktion der Nitros. wurde Amidopseudolutidostyrylcarbonsäure erhalten. Deren salzsaures Salz krystallisiert aus W. in Nadeln mit 2 Mol. W. Die Amidos. selbst hat F. 275° und krystallisiert mit 1 Mol. W. Oberhalb des F. zers. sie sich und giebt Amidopseudolutidostyryl, F. 205°, dessen Salze Silbernitratlag. reduzieren und mit Ferrichlorid eine grüne Färbung geben. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 190. 50—51. [3/3.].) BODLÄNDER.

L. Hall und J. Normann Collie, *Darstellung einiger Nitro- und Amidooxy-lutidine*. Teil II. Lutidon, das α - α' -Dimethyl- γ -oxypyridin, giebt bei Erwärmung mit Salpeters. kein Nitroderivat, sondern ein Nitrat. Wendet man aber ein Gemisch von konz. Salpeters. u. Schwefels. an, so entsteht eine Nitroverb. nach der Formel: $C_7H_9NO + HNO_3 = C_7H_9NO \cdot NO_2 + H_2O$. Das Nitrolutidon ist eine hellgelbe krystallinische Verb. von stark saurer Rk., die sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löst; sie ist nicht flüchtig mit Wasserdampf. Bei der Reduktion mit Zinn u. Salzs. giebt sie ein Amidolutidon nach der Gleichung:



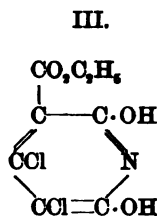
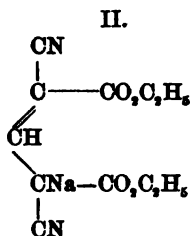
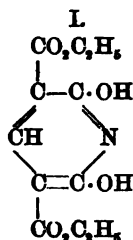
Das Amidolutidon unterscheidet sich vom Amidodioxy-pikolin u. Amidopseudolutidostyryl dadurch, daß es mit Oxydationsmitteln keine charakteristischen Farbenreaktionen giebt, sondern nur stark reduzierend wirkt. Es bildet ein Mono- und Dihydrochlorid. Das Chloroplatinat ist unbeständig und das Platin wird beim Erwärmen der wss. Leg. daraus abgeschieden. Kocht man aber die salzs. Leg. des Chloroplatinats, so scheidet sich ein sehr unl. Chloroplatinat ab, welches das Chloroplatinat des Propiondiamins, $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot NH_2 \\ || \\ HC \cdot NH_2 \end{array} \cdot H_2PtCl_6$, zu sein scheint, das durch Hydrolyse entstanden ist:



Diese Aufspaltung des Pyridinringes war beim Lutidon am wenigsten zu erwarten, da an keinem der beiden mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenstoffatome Sauerstoff haftet, und Lutidon nicht das Anhydrid einer Amidosäure ist. — Es gelang nicht, aus Lutidon mehr als ein Mononitroderivat zu erhalten. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 190. 51—52. [3/3.*])

BODLÄNDER.

S. Ruhemann u. K. C. Browning, *Bildung von Dihydroxydinikotinsäureäthylester aus Cyanessigester*. Aus den Mutterlaugen der Darst. von Natriumdicarboxylglutakonsäureester isolierten die Vff. *Dihydroxydinikotinsäureäthylester*, Formel I. Da die B. dieser Verb. vermutlich auf die Ggw. von Cyanessigester in dem angewandten Malonsäureester zurückzuführen ist, untersuchten die Vff. die Einw. von Ohlf. auf Cyanessigester in Ggw. von Natriumäthylat. Es entstand hierbei *Natrium-dioxyanglutakonsäureäthylester*, Formel II, aus welchem andere Metallverb. und der



Ä. selbst dargestellt wurden. (Vgl. ERRERA, Gaz. chim. ital. 27. II. 393; C. 98. I. 29.) Beim Kochen des Ä. mit verd. Salzs. entsteht der Dihydroxydinikotinsäureäthyläther, F. 202°. Chlor verwandelt ihn in *Dichlordihydroxydinikotinsäureäthylester*, dem die Vff. wegen seines Verhaltens gegen Phenylhydrazin die Formel III zuschreiben. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 189. 47. [17/2.*])

BODLÄNDER.

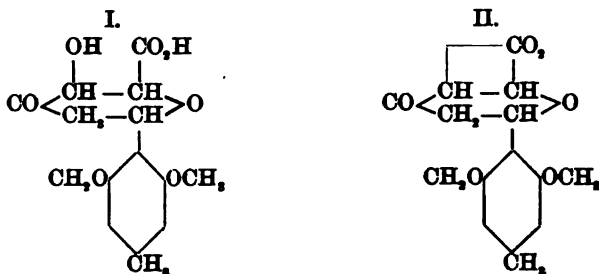
Hermann Thoms, *Cholin und Trigonellin in den Samen von Strophanthus Kombé*. Wie Vf. ganz kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 271; C. 98. I. 742) gezeigt hat, enthält das käufliche, aus *Strophanthus hispidus* gewonnene Strophanthin in gewissen Mengen *Cholin*, $(\text{OH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$, u. *Trigonellin*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3$; jetzt ist ihm, nach dem gleichen Verf. wie früher, der Nachweis dieser Basen auch in den Samen von *Strophanthus Kombé* Oliv. gelungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 404. 14/3. [2/3.] Pharmazeut.-chem. Lab. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

Wyndham R. Dunstan u. T. A. Henry, *Über Oxycannabin aus indischen Hanf*. BOLAS u. FRANCIS (J. Chem. Soc. London 22. 477 [1871]) haben als Oxycannabin eine aus dem officinellen Extrakt von indischem Hanf durch Erhitzung mit konz. Salpeters. dargestellte krystallinische Substanz bezeichnet. Sie bildet nach BOLAS u. FRANCIS gelbe Nadeln der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7$, F. 176°. Die Vff. haben diese Verb. auf demselben Wege und ebenso durch Oxydation mit rauchender Salpeters. aus Cannabinol erhalten, welches WOOD, SPIVEY und EASTERFIELD (J. Chem. Soc. London 69. 544; C. 96. I. 1278) aus dem „Charas“, dem Harz des indischen Hanfes, dargestellt hatten. Das ganz reine Oxycannabin krystallisiert in farblosen Nadeln, F. 182°, ist unl. in W., l. in h. A., sublimiert bei mäßiger Erhitzung, ohne Zers. und giebt Analysenzahlen, die zur Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_4$ führen. In wssr. Alkalien löst sich die Verb. nur beim Erwärmen im geschlossenen Rohr. Beim Ansäuern wird aus der Lsg. eine S. gefällt, die noch näher untersucht wird. Oxycannabin ist demnach ein Laktone. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff oder mit Zinn u. Salzs. entsteht aus Oxycannabin ein flüchtiges Amin, dessen Hydrochlorid unbeständig ist, aber ein gut krystallisiertes Chloroplatinat liefert. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entwickelt „Oxycannabin“ viel

brennbares Gas (wahrscheinlich Methan) und einen aromatischen KW-Stoff, der mit Pikrins. eine gut krystallisierte Verb. bildet. Durch Oxydation mit Salpeters. giebt Cannabinol *Normal-Buttersäure* und Oxalsäure. Da „Oxycannabin“ eine Nitroverb. ist, ist der Name ungeeignet, wird aber vorläufig beibehalten. — Das Cannabinol giebt farblose Krystalle, F. 75°, eines *Acetylderivates*, $C_{18}H_{21}(CH_3 \cdot CO)O$. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 189. 44—45. [17/2.*])
BODLÄNDER.

Wyndham B. Dunstan und T. A. Henry, *Eine chemische Untersuchung der Bestandteile von indischem und amerikanischem Podophyllum*. Es sind die Bestandteile von indischem Podophyllum (*P. emodi*) und amerikanischem Podophyllum (*P. peltatum*) identisch. Der Hauptbestandteil ist das *Podophyllotoxin* von Podwyssozki u. Kürsten. Es ist eine neutrale krystallinische Substanz, F. 117°, von der Formel $C_{18}H_{14}O_6$. Es ist stark linksdrehend u. ist ein starkes Abführmittel und Reizmittel für den Darm. Beim Erhitzen mit Alkalien nimmt es W. auf und geht in das Salz einer unbeständigen gelatinösen S., der *Podophyllsäure*, $C_{18}H_{16}O_7$, über, von welcher ein krystallinisches Natriumsalz, sowie das Silber- und Kupfersalz analysiert wurden. Diese S. verliert leicht W. und giebt das krystallinische *Pikropodophyllin* von Podwyssozki und Kürsten, welche mit Podophyllotoxin isomer ist. Es geht beim Erwärmen mit wss. Alkalien wieder in Podophyllsäure über, hat F. 227° und ist optisch inaktiv. Podophyllotoxin und Pikropodophyllin geben identische Zersetzungsprodd. Bei der Oxydation mit Salpeters. entsteht hauptsächlich Oxals., beim Schmelzen mit Alkalien Orcin und Essigs. Die S. u. das Pikropodophyllin enthalten zwei Methoxylgruppen und kein Hydroxyl (?). Wahrscheinlich ist das Pikropodophyllin, Formel II, das Lakton der Podophyllsäure, Formel I, welche die *Oxycarbonsäure des Dimethoxymethylphenylhydro-γ-pyrone* ist. Es bleibt noch die Natur der Isomerie zwischen Podophyllotoxin u. Pikropodophyllin zu bestimmen. Letztere Substanz ist therapeutisch wirkungslos.

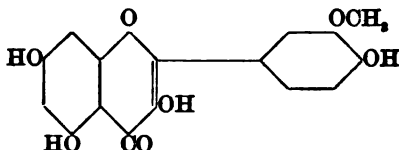


Der von Podwyssozki als *Podophylloquercetin* bezeichnete gelbe Farbstoff, ist mit dem *Quercetin*, dem gelben Farbstoff der Quercitrinrinde identisch. Es wurde auch unkrystallisierbares Harz, das *Podophyllotoxin* abgeschieden, welches abführend wirkt. Von dem als „Podophyllin“ bezeichneten Gemisch von Harzen mit Podophyllotoxin, welches medizinische Verwendung findet, enthält indisches Podophyllum, 9 bis 12%, amerikanisches 4—5%. Beide Harze sind therapeutisch gleich wirksam. Von dem krystallinischen Podophyllotoxin enthält die indische Droge 2—5%, das amerikanische Rhizom unter 1%. Indisches Podophyllum ist auch als Farbstoff wertvoll. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 189. 42—44. [17/2.*])
BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

A. G. Perkin und J. A. Pilgrim, *Die Farbstoffe des indischen Farbstoffs Delphinium zaili*. Unter der Bezeichnung „Asbarg“ werden in Indien die Blüten und Blütenstengel von *Delphinium zaili*, einer in Afghanistan reichlich wachsenden Pflanze

als Farbstoff für alaungebeizte Stoffe verwendet. Die Stengel haben fast gar kein Färbungsvermögen. In den Blüten kommen drei Farbstoffe in Form der Glukoside vor. Der wl. Farbstoff $C_{16}H_{12}O_7$ bildet glänzende gelbe Nadeln, l. in Alkalien mit gelber Farbe, giebt mit Alkalien Phloroglucin und Protocatechusäure, mit Jodwasserstoff, 1 Molekül Methyljodid u. Quercetin. Durch Methylierung entsteht der Quercetintetramethyläther und durch Acetylierung ein Tetraacetylderivat der Formel $C_{16}H_8O_4(C_2H_3O)_4$, farblose Nadeln, F. 195—196°. Der Farbstoff ist also *Isorhamnetin*, der auch in Cheiranthus Cheiri vorkommende Quercetinmonomethyläther. Da er durch Oxydation in alkal. Lsg. in Vanillins. übergeführt wird, hat er wahrscheinlich die Formel:



Mit Thonerde gebeizte Stoffe werden durch den Farbstoff tiefer gelb gefärbt als Quercetin. Neben dem Isorhamnetin sind noch leichter l. Farbstoffe in der Pflanze vorhanden, von denen der in grösster Menge vorhandene mit Quercetin, dem Farbstoff der Quercitronrinde, identisch ist. Der dritte nur in kleiner Menge vorhandene Farbstoff konnte nicht rein dargestellt werden. Er hat eine ähnliche prozentische Zus. u. giebt ähnliche Zersetzungsprodd. wie Quercetin, unterscheidet sich aber von ihm darin, daß er nicht mit alkoh. Kaliumacetat reagiert, u. daß sein Acetylderivat anderen F. besitzt. Die Droge „Asbarg“ giebt ähnliche Färbungen wie Quercitronrinde hat aber nur 35% der Färbkraft von diesem. Von den Blütenstengeln befreit, enthält die Droge 3,47% freien Farbstoff (nicht als Glukosid.) (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 190. 55—56. [3/3.*].) BODLÄNDER.

A. G. Perkin und P. J. Wood, Einige Metallsalze natürlicher gelber Farbstoffe. Es sind verschiedene Alkalisalze von gelben Farbstoffen durch mehrere Autoren beschrieben worden. Die alkoh. alk. Lsgg. dieser Farbstoffe werden durch Essigs. nicht leicht vollständig neutralisiert. Bei Unters. dieses Verhaltens ergab sich, daß in alkoh. Lsg. Quercetin, Morin, Fisetin und Myricetin, die Acetate von Kalium und Natrium unter B. von wl. Salzen zersetzen. Es wurden erhalten *Kaliumquercetin*, $C_{16}H_{12}O_7K$, orangegelbe prismatische Nadeln, unl. in h. W., wird durch sd. verd. Essigs. nur langsam zersetzt. Ähnlich ist das Natriumquercetin, $C_{16}H_{12}O_7Na$. *Kaliummorin*, $C_{16}H_{12}O_7K$, u. *Natriummorin*, $C_{16}H_{12}O_7Na$, scheiden sich in Form von glänzenden orangefarbenen Nadeln aus. Während Quercetinsalze bei der Einw. von Quercetin auf Ammonium- und Magnesiumacetat nicht erhalten wurden, giebt Morin eine Ammonium- und eine Magnesiumverb. Letztere bildet gelbe Nadeln. Fisetin und Myricetin geben analoge Derivate, während Luteolin, Apigenin, Chrysin u. Gentisin mit Alkaliacetaten nicht zu reagieren scheinen. Die Farbstoffe enthalten keine Carboxylgruppe. Es ist wichtig, festzustellen, welche von ihren zahlreichen Hydroxylgruppen mit Metallen reagieren. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 190. 56—57. [3/3.*].) BODLÄNDER.

Wyndham R. Dunstan u. T. A. Henry, Die flüchtigen Bestandteile des Holzes von Goupia tomentosa. Goupia tomentosa ist ein großer, in Britisch-Guyana wachsender als „Kabucalli“ bezeichneter Banm. Das Holz ist hart u. wird zum Schiffsbau benutzt. Auf frischen Schnittflächen riecht es nach Baldrian. Bei Dest. des Holzes mit W. gehen über: Ameisensäure, Isovaleriansäure, Normalcaproylsäure u. Laurinsäure. Auch etwas Bernsteins. wurde erhalten. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 189. 44. [17/2.*].) BODLÄNDER.

Baum und Seeliger, Über die Einwirkung des Kupfers auf den tierischen Organismus. Durch die neueren Unterss. von **LEHMANN**, **FILEHNE**, **TSCIRCH**, **BRANDL**, **MEYERHARDT**, **KLEMPNER**, **KANT**, **MOCK** u. a. sind viele Fragen über die Einw. des Cu auf den tierischen Organismus nicht berücksichtigt worden, die für die praktische Beurteilung der Frage von großem Wert sind. Unberücksichtigt blieben die Fragen der chronischen Cu-Vergiftung, der Ausscheidung des Cu durch die Milch, des Überganges desselben auf den Fötus, ferner die Frage, ob die einzelnen Cu-Präparate verschieden oder gleichartig giftig wirken, und ob mit einer Steigerung der Dosis eines Cu-Salzes auch eine Steigerung der schädlichen Einw. verbunden sei, u. endlich die Frage, ob und welche mikr. und makroskopisch-pathologischen Veränderungen infolge der Cu-Einverleibung konstant in den einzelnen Organen hervorgerufen werden, also für mehr oder weniger charakteristisch gelten können. Zur Entscheidung dieser Fragen haben Vff. mit verschiedenen Cu-Präparaten (Cuprohämol, Cu-Sulfat, Cu-Acetat und Cu-Oleat) eine größere Reihe von Verss. angestellt, die sich auf einen Zeitraum von über drei Jahren erstreckten, und zu denen 28 Tiere (Schafe, Ziegen, Hunde und Katzen) benutzt wurden. Die Versuchstiere wurden nicht allein intra vitam beobachtet u. öfter Harn, Kohle und Milch unters., sondern post mortem wurde in allen Fällen ein genauer Sektionsbefund aufgenommen, ferner die hauptsächlichsten Ausscheidungs- und Depositionsorgane für Cu (Leber u. Niere, einigemal auch Darm und Gehirn) mikr. und chemisch unters. Meist wurden die Fütterungsverss. auf 8—9 Monate ausgedehnt, um die Frage der chronischen Cu-Vergiftung zu entscheiden, die bereits von **ELLENBERGER** und **HOFMEISTER** 1883 an drei Schafen studiert worden war. — Das Verf. der Cu-Bestimmung war das nämliche, wie bei **ELLENBERGER** u. **HOFMEISTER** (Arch. f. wiss. u. prakt. Tierhkd. 9. Nr. 5). Das Endergebnis der umfangreichen Verss. ist in nuce folgendes: 1. Man kann in einwandfreier Weise durch längere Zeit fortgesetzte Verabreichung kleiner, nicht akut reizender Cu-Mengen eine wirkliche chronische Cu-Vergiftung im wissenschaftlichen Sinne erzeugen. — 2. Die chronische, bez. subchronische Cu-Vergiftung ist im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß intra vitam Abmagerung, Schwäche u. Aufhören des Appetits der Versuchstiere, vereinzelt Haarausfall u. Krämpfe und schließlich der Tod eintreten, während sich durch die Sektion in den meisten Fällen ein chronischer, mehr oder weniger heftiger Dünndarmkatarrh, in allen Fällen krankhafte Veränderungen der Leber u. Nieren u. eine Ablagerung bedeutender Mengen Cu in der Leber (wahrscheinlich auch in den Nieren) nachweisen lassen. Nur ausnahmsweise fehlen diese Erscheinungen intra vitam gänzlich oder treten erst ganz kurz vor dem Tode auf. — 3. Die Intensität der krankhaften Erscheinungen und Organveränderungen und das zeitliche Auftreten derselben hängen im wesentlichen von der Tierart, von der individuell verschiedenen Resistenz einzelner Tiere einer Art u. von der Größe und Art der Cu-Präparate ab, so daß z. B. Katzen im allgemeinen als die empfindlichsten Tiere u. Cu-Oleat als das gefährlichste Präparat anzusehen sind. Zweifellos entfalten die verschiedenen Cu-Präparate einen verschiedenen Grad der Giftigkeit. Von den unters. Präparaten ist Cu-Oleat das weitest giftigste, dann folgen der Reihe nach Cu-Acetat, Cu-Sulfat und Cuprohämol. Letzteres entfaltet selbst bei Einverleibung sehr großer Gaben kaum einen nachweisbaren gesundheitsschädlichen Einfluß. Die verschiedene Giftigkeit der einzelnen Cu-Präparate scheint durch eine verschiedene Einw. derselben auf das Gehirn und den Stoffwechsel bedingt zu sein, eine einwandfreie Erklärung für diese von Vff. bewiesene Thatsache läßt sich indes zur Zeit nicht geben. (Ztschr. f. öffentl. Chemie 4. 181—210. 24/2. [15/1.] Dresden. Anatom.-physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochsch.)

HEFFELMANN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Beckurts, *Zur Frage der Ableitung der Abwässer von Chlorkaliumfabriken in öffentliche Wasserläufe*. Die Frage, ob und inwieweit die Abwässer von Chlorkaliumfabriken den Zuckerfabriken gefährlich werden können, welche mit diesen Abwässern verunreinigtes Fluswasser zum Fabrikbetriebe benutzen, ist infolge einer vom Braunsch.-Hannov. Zweigvereine des Vereins der deutschen Zuckerindustrie gefassten Resolution aktuell geworden. Dieselbe fordert, daß es den Kaliwerken verboten werde, ihre Endlaugen sowie salzhaltige Fl. überhaupt in die Flusläufe zu leiten. Vf. hat nun die Zus. des W. der Ocker festgestellt u. ferner eine größere Reihe von Unters. in den Jahren 1892—1897 ausgeführt, welche sich auf Ockerwasser beziehen, welches dem Flusse etwa 10 km unterhalb der Thieder Chlorkaliumfabrik entnommen wurde. Letztere verarbeitet täglich etwa 4000 Zentner Carnallit. Durch die Abwässer dieses Betriebes mußte sich, falls alle Salze im Fluswasser gel. blieben, der Salzgehalt u. dementsprechend die Härte desselben sehr erheblich erhöhen, wie Vf. ziffernmäßig nachweist. Es zeigt sich nun aber, daß diese Erhöhung eine verhältnismäßig nur geringe ist und jedenfalls schon 10 km unterhalb der Fabrik in gar keinem Verhältnis zu der zugeführten Salzmenge steht, noch weiter unterhalb sogar fast verschwindet, so daß das W. beinahe die normale Zus. zeigt. Hieraus ergibt sich, daß sich die in den Abwässern der Thieder Chlorkaliumfabrik enthaltenen Salze nicht unverändert in dem Ockerwasser erhalten, sondern teilweise durch die im Fluswasser gelösten und suspendierten Substanzen unter B. unl. Verbb. Umsetzungen erfahren. Vf. folgert aus dieser Thatsache, daß die in der erwähnten Resolution gestellte Forderung in ihrer allgemeinen Fassung jedenfalls nicht gerechtfertigt ist, daß man vielmehr von Fall zu Fall wird entscheiden müssen, ob die Abwässer von Chlorkaliumfabriken anderen Betrieben schädlich werden können. (Chem. Ind. 21. 79—81. 15/2. Braunschweig.)

MEYER.

J. König, B. Haselhoff und B. Grossmann, *Neue Verfahren zur Reinigung von Schmutzwässern*. Eine eingehende Beschreibung und Kritik einiger neuer Verfahren zur Reinigung städtischer Abwässer. Vff. berücksichtigen das elektrische Reinigungsverfahren, das Ferrozone-Polarite-Verf. und die Reinigung durch Fäulnis, Lüftung und Oxydation (Filtration) und kommen zu dem Schlusse, daß kein Verf. für Reinigung und Spüljauche dem durch Bodenberieselung Stand halten kann (Ztsch. f. Unters. der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände. 1898. 171—96. März. Münster i. W.)

FROMM.

A. Forster, *Über das Färben von Flusläufen*. Um festzustellen, ob zwischen einem Bachlaufe und den Sickerröhren einer städtischen Wasserleitung eine Kommunikation der Art bestehe, daß Bachwasser aus dem Bachbette in den Grundwasserstrom versinke, benutzte Vf. das Uraninkali (MEISTER, LUCIUS & BRÜNING, Höchst). Es wurden ca. 200 m oberhalb des ersten Revisionsschachtes der Wasserleitung eine Lag. des Uraninkali aus einer MARIOTTE'schen Flasche 20 Minuten lang kontinuierlich in das Bachwasser fließen gelassen. Die Konz. der Farbstofflag. war so gewählt, daß das Bachwasser im Verhältnis von 1:1 Million gefärbt wurde. Nach 3 Stdn. zeigte das Wasser der Leitung im Revisionsschacht eine schwache Fluoreszenz, die durch Alkali verstärkt wurde. Prof. NITSCHKE in Tharand stellte durch Versuche fest, daß Uraninkali selbst in ziemlich starker Konz. den Forellen u. der Forellennahrung nicht schädlich ist. (Ztschr. f. öffentl. Chemie 4. 172—73. 8/2. [1/12. 1897.* Chemnitz.] Plauen i./V.)

HEFELMANN.

F. Filsinger, *Die anorganischen Konservierungsmittel*. Aus wirtschaftlichen Gründen erscheint die Anwendung unschädlicher Konservierungsmittel für Nahrungs-

und Genußmittel berechtigt. An der Hand der Litteratur und eigener Erfahrungen bespricht Vf. folgende anorganische Präparate: NaCl; Al-Verbb., besonders Alaun u. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; HPO_3 und deren Salze; HF und deren Salze; KNO_3 ; SO_2 und Bisulfite und H_3BO_3 u. Borate. In praxi besitzen außer den seit Alters her gebräuchlichen Mitteln, KNO_3 und NaCl, zur Zeit nur SO_2 - und B_2O_3 -Verbb. eine Bedeutung. In der Beurteilung betr. der schädlichen Mengen von SO_2 , gehen die medizinischen Urtheile weit auseinander, auch in der lokalen Gesetzgebung greifen verschiedene Auffassungen Platz, so daß eine reichsgesetzliche Regelung der Frage zu erstreben ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den B_2O_3 -Verbb., wo Vf's. Erfahrungen bei mit B_2O_3 -Verbb. konserviertem Speiseeigelb für die Unschädlichkeit geringer Dosen von B_2O_3 sprechen. Vf. wünscht baldige eingehende physiologische Prüfung der organischen Konservierungsmittel, Festlegung von zulässigen Höchstmengen und fordert Deklarationszwang für die präservierten Nahrungs- und Genußmittel. (Ztschr. f. öffentl. Chem. 4. 121—28. 8/2. [1/12. 1897.* Chemnitz.] Dresden.) HEFELMANN.

R. Hefelmann, Die organischen Konservierungsmittel. Von organischen Konservierungsmitteln kommen zur Zeit nur Benzoës., Salicyl., Saccharin u. Formaldehyd in Betracht. Benzoës. und Saccharin spielen keine große Rolle als Antiseptika, scheinen aber nach den vorliegenden physiologischen Erfahrungen in den Gebrauchsverdünnungen völlig unschädlich zu sein. Salicyl., welche das wichtigste organische Antiseptikum der Lebensmittel darst., ist nach physiologischen Dauerversuchen mit Mengen, welche die in den Lebensmitteln in gleicher Zeit genossenen Quanten weit überschreiten, ebenfalls als unschädlich zu erachten. Direkt ablehnend verhält sich Vf. gegen die Präservierung von Lebensmitteln mittels Formaldehyd, da dieser nach physiologischen Beobachtungen verändernd auf Eiweißstoffe wirkt und die Verdaulichkeit derselben erheblich herabsetzt. — Vf. will die organischen Konservierungsmittel nach denselben Grundsätzen beurteilt wissen, wie die seit Alters her gebräuchlichen Mittel, toleriert dieselben jedoch nur bei wirklichen Dauerlebensmitteln unter Deklarationszwang, wenn dieselben nachweislich antiseptisch wirken, in den Gebrauchsverdd. weder direkt toxisch wirken, noch die Verdauung merklich verzögern, ferner den Körper schnell unzers. passieren, in l. Form angewendet werden u. endlich analytisch genau nachweisbar sind. (Ztschr. f. öffentl. Chemie 4. 128—31. 8/2. [1/12. 1897.* Chemnitz.] Dresden.) HEFELMANN.

Julius Ohly, Über gefälschte Milch. Durch Zusatz eines Gelatinepräparates, das in Chicago ursprünglich als Konservierungsmittel fabriziert und verkauft wird, kann man, wie die dortigen Milchhändler herausgefunden haben, auf abgerahmter Milch eine anscheinend reiche und schwere Sahne hervorbringen, die der natürlichen in Geschmack und Konsistenz sehr nahe kommt. Das Pulver ist vielfach zu dem genannten Zweck verwendet worden. Eine Probe der so gefälschten Milch hinterläßt beim Abdampfen einen beträchtlichen Rückstand von Gelatine. (Chem.-Ztg. 22. 60. 26/1. Denver. Colorado.) POSNER.

A. Zega und L. Panics, Serbischer Käse. Vff. beschreiben die Herstellung des „Serbischen Käses“ u. des hierzu dienenden Labs. Die Unters. verschiedener Handelswaren des Käses ergab folgende Grenzwerte:

Wasser	Fett	Asche
42,10—68,84%,	7,77—32,20%,	2,43—4,81%,
Säure	NaCl	Milchzucker etc.
0,09—1,44%,	0,93—3,13%,	0,85—5,12%,

Aus den vorliegenden Zahlen und den Labbereitungsvf. geht hervor, daß ein guter Teil der zur Herstellung dieses Käses verwendeten Milch eigentlich nicht gelabt

und verkäst, sondern einfach zum Gerinnen gebracht wird. (Chem.-Ztg. 22. 158. A. d. Staatslab. Belgrad.) PROSKAUER.

D. Tivoli, *Untersuchungen über die Zusammensetzung von Polenten, welche mit gesundem oder mit verdorbenem Maismehl gemacht sind*. Das Auftreten von Pellagra wird von verschiedenen Vf. dem Genuß von Speisen (Polenta) aus verdorbenem Maismehl zugeschrieben. Vf. untersucht solche Polenten, welche teils aus gesundem, teils aus verdorbenem Mais gekocht sind, um Unterschiede in der Zusammensetzung der Polenta zu finden, welche dazu dienen könnten, die guten von den verdorbenen Speisen zu trennen. Es werden die Acidität, der Gesamtstickstoff, der Stickstoff der l. und unl. Substanzen, das Ätherextrakt, das Reduktionsvermögen, die Asche, die Asche des Wasserextrakts und endlich die Menge von NaCl bestimmt. Es scheint sich hierbei zu ergeben, daß bei Verwendung schlechten Maismehls der Säuregrad erhöht, der Fettgehalt vermindert, das Reduktionsvermögen sehr verstärkt, der Aschegehalt des Wasserextrakts erhöht sind. (Gaz. chim. ital. 28. I. 64—78. 16/2. [Juli 1897.] Bergams. Städt. chem. Lab. d. techn. Instit.) FROMM.

M. Abeille, *Fälschung der Mehle*. Vf. bekämpft aus wirtschaftlichen Gründen den Zusatz von 10—25% Mais- oder Reismehl zum Weizenmehl und vermutet, daß man sich neuerdings der *Maistärke* bediene, um die Weizenmehle weißer in der Farbe zu stellen. In Frankreich sind bisher nur einzelne Mühlen dem Beispiel der Amerikaner gefolgt, (Rev. intern. falsific. 11. 8—10. 1/2.) HEFELMANN.

Van Hamel Roos und Harmens, *Fälschungen in Holland. Safranfälschung*: mit Calendula. — *Sodafälschung*: durch Na_2SO_4 . — *Honig* war mit Glykose verfälscht. — *Zinnerne Kochgeschirre* enthielten viel Pb. — „*Kochnaturbutter*“ bestand zur Hälfte aus Margarine. (Rev. intern. falsific. 11. 11—12. 1/2. Amsterdam.) HEFELMANN.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel. *Ferralbumose* (10% Fe enthaltend) ist ein holländisches Fleischpeptoneisenpräparat, welches aus zerhacktem, vom Fett befreiten Fleisch durch Behandlung desselben mit künstlichem Magensaft, Befreien der filtrierten Fl. von Eiweiß, Neutralisieren mit Na_2CO_3 und Eindampfen der filtrierten Lag. im Vakuum darg. wird. Die so gewonnene trockene Albumose wird 1:10 in W. gel., durch FeCl_3 -Lag. (10% ig) gefällt, der Nd. getrocknet u. pulverisiert. — *Hämatogenum sicc.* wird aus defibriniertem Blut durch Entfetten mittels Ä. u. Eindampfen im Vakuum gewonnen und ist also weiter nichts wie das rohe Ausgangsmaterial zur Darst. von Hämatogen. (Pharm. Ztg. 43. 105. 12/2.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel. *Äthacol* wird der von KALLE & Co. in Biebrich dargestellte Monoäthyläther des Brenzkatechins genannt. — *Desichthol*. Dasselbe wird aus Ichthylol durch Behandeln mit Wasserdampf hergestellt; dadurch wird dieses von dem äth. Öle, das den üblen Geruch des Ichthylols bedingt, befreit. Die therapeutische Wirkung des Ichthylols soll dabei nicht leiden. Dies erscheint aber nicht wahrscheinlich, da nach O. HELMERS (Dtsch. med. Wchschr. 1896. Therapeut. Beil. Nr. 2) das Öl ein chemisch stark reaktionsfähiger Körper sein soll. — *Alsol*, Aluminium acetico-tartaricum, wird von ATHENSTAEDT u. REDEKER durch Lösen von 5 Tln. bas. essigsaurer Thonerde in ca. 2 Tln. Weins., Eindampfen zur Trockne, Wiederauflösen und Fällen mit A. dargestellt. Das Salz enthält je nach der Bereitungsart Al_2O_3 , 23,67 und 25,35%, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 30,77 oder 27,83, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 27,17 oder 27,78 und W. 18,18 oder 18,81%. Es dient als ungiftiges Ersatzmittel für KClO_3 , Carbois. u. Sublimat. (Pharm. Centr.-H. 39. 90.) PROSKAUER.

Ernst Erdmann, Untersuchung von Malarin. Malarin soll das nach dem D.R.P. 87 897 darg. Acetophenonphenetidid sein. Die Unters. ergab jedoch, daß das Präparat ein mit etwas Acetophenon parfümiertes, saures citronensa. Salz des p-Phenetidins, $C_6H_{11}NO \cdot C_6H_5O_2$, ist u. demnach in direkter Beziehung zum Citrophen steht. — Unter Citrophen sind zwei verschiedene medizinische Präparate zu verstehen: 1. Citrophen der Firma Dr. F. von HEYDEN Nachf., welches das Triphenetidid der Citronensa., $C_6H_4OH \cdot (CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_6H_5)_3$, (vgl. SEIFERT, Dtsch. med. Wchschr. 21. 523; C. 95. II. 1053) ist; 2. Citrophen Höchst, welches nach HILDEBRANDT (Schweiz. Wchschr. Pharm. 34. 109; C. 96. I. 1130) primäres (?), citronensa. Phenetidid, $C_6H_4OH \cdot (COOH)_2COO \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_6H_5$, ist. — Vf. warnt vor Anwendung des Malarins als Antinervinum und Antipyreticum seiner schroffen Wirkung und giftigen Nebenwirkungen wegen. (Pharm. Ztg. 43. 114—15. 16/2. Halle a./S.) v. SODEN.

Valentiner u. Schwarz, Entgegnung betreffend Malarin. ERDMANN hat kürzlich (vorst. Ref.) behauptet, daß das Malarin nicht, wie angegeben, Acetophenonphenetidid, sondern ein mit Acetophenon parfümiertes, citronensa. Phenetidid sei. Diese Behauptung ist unrichtig und beruht auf einer seitens ERDMANN vorgekommenen Verwechslung des in gelben Blättchen krystallisierenden Malarins mit einem in weißen Prismen kryst. und in W. l. Prod. mit den von ERDMANN angegebenen Eigenschaften, das im vorigen Jahre von der obigen Firma vorübergehend in den Handel gebracht worden ist. Die Firma hatte nämlich, in der Absicht, ein wasserlösliches Malarin darzustellen, Citronensa. auf Acetophenonphenetidid einwirken lassen und dabei obiges von ERDMANN unters. Salz erhalten, dessen Analyse ziemlich gut auf ein additionelles Salz von Malarin und Citronensa. stimmte. Dieser sich später herausstellende Irrtum wurde dadurch hervorgerufen, daß in den fraglichen Krystallen eine nicht unerhebliche Menge Acetophenon eingeschlossen war. — Nachdem die Firma die Unrichtigkeit ihrer Ansicht erkannt hatte, hat sie sofort die Fabrikation des weißen Prod., welches übrigens nur in geringen Mengen in den Handel gekommen ist, eingestellt und den interessierten Kreisen davon Mitteilung gemacht. —

Malarin ist demnach Acetophenon-p-phenetidid und besitzt nicht die giftigen Eigenschaften der Phenetidinsalze. (Pharm. Ztg. 43. 137. 28/2. Leipzig-Plagwitz.) v. SODEN.

Anton Altan u. Wilh. Kollo, Über die Eigenschaften, Identität und Reinheitsprüfung des Dermatols. Dermatol bildet ein citronengelbes Pulver von schwach saurer Rk., unl. in W., A., Ä., wl. in warmer verdünnter H_2SO_4 (ca. 0,2%), l. in w. verd. HNO_3 (ca. 1%), all. in verd. HCl. Durch konz. H_2SO_4 wird das Prod. beim Erhitzen zers., wobei die frei gewordene Galluss. in Rufgalluss. umgewandelt wird. Hierbei tritt Blaufärbung ein. Beim Füllen von 0,5 g Dermatol, in 10 g verd. HCl gel., mit H_2S entsteht ein schwarzbrauner Nd. von Schwefelwismut. Das Filtrat giebt mit $FeCl_3$ schwarzblaue (Galluss.), bezw. mit NH_3 rötlichbraune Färbung (Galluss.). Freie Galluss. weist man durch Ausschütteln mit A. nach. Zum Nachweis von Nitraten werden 0,1 g Dermatol in 2 ccm konz. HCl gel., mit 2 ccm konz. Eisenvitriollsg. verd. u. mit 4 ccm konz. H_2SO_4 unterschichtet. An der Berührungsfläche beider Lsgg. darf keine braune Zone sichtbar werden. — Glührückstand von 1 g Dermatol: ca. 0,564 g. (Pharm. Post 31. 37—40. 23/1. Bukarest. Labor. von ALTAN.) v. SODEN.

E. Merck, Neuere medizinische Präparate. — *Antipyryn*, weißes Pulver, entstanden durch Zusammenschmelzen von 1 Antifebrin mit 2 Antipyryn (GILBERT u. YVON, Presse médic. 1897. 10), F. 105°. Verwendung: gegen Influenza, Migräne, Gelenkrheumatismus etc. — *Phenolsulfosaures Silber*, feines, krystallinisches, in W. l. Pulver (28% Ag enthaltend), welches von ZANARDI (Bollet. chim. farmac. 1897. 449) darg. wurde und die allen Ag-Salzen zukommenden antiseptischen Eigenschaften

besitzt. Zers. sich am Licht. — *Benzojodhydrin* (*Chlorjodbenzoesäureglycerinäther*), $C_6H_5ClJC_2H_5O_2$, braungelbe, fettige M., l. in A., Ä., PAe., unl. in Glycerin. Spaltet bei 100° J ab. Ersatzmittel für Jodalkalien. — *Brenzcaïn* (*Guajakolbenzyläther*), $C_6H_4(OCH_2)(OCH_2C_6H_5)$, farblose, in A. u. A. l. Krystalle, F. 62°. Ist weniger ätzend wie Guajakol. — *Ceronitrat*, $Ce_2(NO_3)_6 + 12H_2O$, weißes, in W. l. Krystalle, *Didymnitrat*, $Di_2(NO_3)_6 + 12H_2O$, rosenrote, in W. u. A. l. Krystalle, *Lanthanonitrat*, $La_2(NO_3)_6 + 12H_2O$, rosenrote, in W. u. A. l. Prismen. Diese drei Salze haben stark antiseptische Eigenschaften. — *Phosphorsalzsaures Chinin*, $C_{20}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl \cdot 2PO_4H_3 + 3H_2O$, farblose, in 2 Teile W. l. Krystalle, die ca. 50% Alkaloid enthalten. Verwendung: gegen Malaria. — *Chinopyrin*, Verb. von 3 Tln. Chinin mit 2 Tln. Antipyrin, l. in 2 Tln. W. Wirkt, per os genommen, giftig, wird zu subcutanen Injektionen gegen Malaria verwandt. — *Chrysarobinoxid*, braunschwarzes, durch Einw. von Natriumsuperoxyd auf in sd. W. suspendiertes Chrysarobin entstandenes Pulver. Wirkt milder wie Chrysarobin. — *Cocainchlorhydrat* ist häufig mit Cinnamylcocainchlorhydrat verunreinigt. Die Prüfung des D. A.—B. mit 1 Tropfen einer 1% ig. Permanganatlsg. ist ungenügend. Ein gutes Cocainchlorhydrat hält die Probe auch mit 1 Tropfen einer 1% ig. Permanganatlsg. — *Cocainhydrojodid*, $C_{11}H_{11}NO_4 \cdot HJ$, ist von MARKUS zur Erzielung von Elektroanästhesie vorgeschlagen (durch diese neue auch „Kataphorese“ genannte Therapie werden anästhesierende Substanzen mit Hilfe des elektrischen Stromes in das Gewebe eingeführt). — *Colchisal* = *Colchicinsalicylat*, gelbes, in W., A., Ä. l. Pulver. Verwendung: gegen Gicht, Rheumatismus etc. — *Argentum colloïdale Credé* ist ein aus schwarzgrünen, glänzenden Partikelchen bestehendes ungiftiges, metallisches Silber, welches sich beim Verreiben mit W. löst. Besitzt hervorragende antiseptische Eigenschaften und ist auch l. in eiweißhaltigen, tierischen Fl. (z. B. Blut). Wird hauptsächlich in Salbenform (Unguentum Credé) verwendet. — *Crotin*, ein Protoplasmagift aus Crotonsamen, gelbliches, in W. und 10% ig. NaCl-Lsg. l. Pulver. — *Disfluordiphenyl*, $(C_6H_4F)_2$, weißes, aromatisch riechendes antiseptisches Pulver, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., F. 86°, D. 1,04. — *Erythroltetranitrat* hat, wie Nitroglycerin, gefäßerweiternde Wirkungen. — *Eumatrol* = *ölsaures Natrium*, weißes, in W. u. A. ll. Pulver, wirkt auf die Thätigkeit der Leber und die Gallensekretion ein. — *Ekajodoform* ist ein mit 0,5% Paraformzusatz sterilisiertes Jodoform. — *Ferrosol*, Doppelverb. von Eisenoxydsaccharat und Chlornatriumsaccharat. — *Jodipin* und *Bromipin* sind Additionsprodd. von J, bzw. Br mit Sesamöl, welche 10% J, bzw. 10% Br enthalten. Gelbliche, rein ölig schmeckende Fl., welche im tierischen Körper direkt angesetzt werden. — *Salicylsäuremethylester* (*künstl. Wintergrünöl*) wird direkt von der Haut resorbiert u. dient als Ersatz des Natriumsalicylats bei rheumatischen Affektionen etc. — *Piperidinguajakol* (*Guajaperol*), $C_6H_{11}N \cdot (C_7H_5O_2)_2$, Nadeln oder Blättchen, l. zu 3,5% in W., F. 79,8°. Verwendung gegen Lungentuberkulose. — *Pyrogalloloxyd* wird gegen Lepra verwendet. — *Tribromsalol* (*Cordol*), $C_6H_4 \cdot OH \cdot COO \cdot C_6H_4Br_3$, weißes, geschmack- u. geruchloses Pulver, unl. in Ä., A., ll. in Chlf. und Eg. Hypnoticum und Hämostaticum. (MERCK'S Jahresbericht 1897. Jan.)

v. SODEN.

Periole Torelli, Airol. Airol, welches neuerdings im Handel vorkommt, ist das *basische Oxyjodgallat des Wismuts*:



bildet ein grünlichgraues Pulver, ist geschmacklos, geruchlos, lichtbeständig, wird durch die Einw. der Luft zers., ebenso durch sd. W., l. sich in verd. Minerals. u. entwickelt mit konz. H_2SO_4 Jod. In verd. HCl gelöst, giebt das Airol mit FeCl₃ die Rk. der Gallus., mit Chlorwasser u. Chlf. die Jodrk., u. mit H_2S die Wismutr. (Boll. Chim. Farm. 37. 15/2.)

FROMM.

J. Bougault, Einwirkung von Jod auf Antipyrin. — Verwendung zur Antipyrin- und Jodbestimmung. MANSEAU fand, daß eine $\frac{1}{10}$ Normallsg. von Jod in Kaliumjodid von wss. Antipyrinlg. absorbiert wird. 1 g des letzteren verbrauchen bei 40° ca. 0,086 36 g Jod. Operiert man aber, wie Vf. vorschlägt, in alkoh. Lsg. und bei Ggw. von Sublimat, so ist die Absorption stärker; die Rk. verläuft quantitativ. Einem Mol. Antipyrin entspricht dann ein Mol. Jod; die verwendeten Sublimatmengen können verschieden sein, ohne das Resultat zu beeinflussen. (1 g Antipyrin = 1,351 g J.)

Um eine Bestimmung des Antipyrins vorzunehmen, läßt man zu 20 ccm einer 1%, ig. alkoh. Antipyrinlg. und 20 ccm einer 2 $\frac{1}{2}$ %, ig. alkoh. Sublimatlg. eine Jodlg. tropfenweise zufließen, die 1,351 g chem. reines Jod in 100 ccm A. enthält (der A. ist überall 95%, ig), bis eine dauernde Gelbfärbung entsteht. Reines Antipyrin würde 20 ccm Jodlg. verbrauchen; anderenfalls giebt die verbrauchte Jodmenge $\times 5$ den %-Gehalt des Antipyrins im unters. Muster an. — Mit reinem Antipyrin läßt sich umgekehrt eine Jodbestimmung vornehmen. Dieses Verf. hat vor demjenigen mit Hyposulfit den Vortheil, daß das Antipyrintiter beständig ist und seine Lsg. durch Wägung genau hergestellt werden kann. Die Reihenfolge, in welcher man operiert, hat auf die Resultate keinen Einfluß. — Die Verb., welche sich bei dieser Rk. bildet, ist vom Vf. isoliert worden und soll demnächst beschrieben werden. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 161—63. 15/2.)

PROSKAUER.

Theodor Cash und Windham R. Dunstan, Die Pharmakologie von Aconitin, Diacetylaconitin, Benzakonin und Aconin, verglichen mit der chemischen Konstitution derselben. Der Eintritt von zwei Acetylgruppen in das Aconitin verändert dessen pharmakologische Wirkung in nicht ausgesprochener Weise. Durch Wegnahme der Acetylgruppe aus dem Aconitin (Aconitin = $C_{34}H_{57}(CH_3CO)(C_6H_5CO)NO_{10}$; Benzakonin = $C_{34}H_{55}(C_6H_5CO)_2NO_{10}$; Aconin = $C_{34}H_{55}NO_{10}$) wird hingegen der pharmakologische Charakter wesentlich verändert. Die letale Dose des Benzakonins ist sowohl bei Kalt- als Warmblütern sehr viel niedriger als die des Aconitins. Die Wirkung des Benzakonins auf das Herz ist so verschieden von der des Aconitins, daß in vieler Beziehung das Benzakonin als Antagonist des Aconitins anzusehen ist. Das Aconin, bei welchem also die Benzoylgruppe des Benzakonins fehlt, ist ein ausgesprochener Antagonist des Aconitins. (Proc. Royal Soc. London 62. 338—47. 3/2. [13/1.])

SIEGFRIED.

Analytische Chemie.

Ad. Carnot, Über die Trennung und Bestimmung von Jod, Brom und Chlor. (Ann. Chim. anal. appl. 3. 73—77. 15/3. — C. 98. I. 529.)

HESSE.

Heinr. Bamberger. Zur Analyse des Calciumcarbids. Die Wertbestimmung

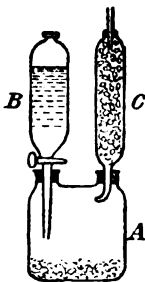


Fig. 72.

des Calciumcarbids wird bisher in der Weise ausgeführt, daß man das Vol. des aus einer gewogenen Menge entwickelten Acetylens mißt. Hierüber sind mannigfache Korrekturen notwendig, welche die Methode zu einer unsicheren machen, was in erster Linie von dem durch die Absorption des Gases in der Entwicklungs- und Sperrflüssigkeit bedingten Fehler gilt. Vf. verfährt daher genau wie bei der indirekten Methode der CO_2 -Bestimmung, indem er in dem gewogenen Apparat (Fig. 72) in A 50—60 g des Carbids mit einer 15—20%, ig. in B befindlichen Kochsalzlg. (um die Intensität der Rk. zu mindern) langsam zers., das entweichende Gas in C mit Chlorcalcium trocknet,

einen Luftstrom durch den Apparat saugt und schließlich die Gewichts Differenz nach Beendigung der Reaktion feststellt. Dieselbe ergibt die entwickelte Ace-

tylenmenge, aus der sich der Gehalt des untersuchten Carbid's an Reincarbid, sowie die Gasausbeute in Litern leicht berechnen läßt. Vf. teilt eine Tabelle mit, in der die betr. Werte für 31—40% Acetylen direkt abgelesen werden können. (Z. f. angew. Ch. 1898. 196—98. 1/3. Neheim an d. Ruhr. Elektrochem. Lab.) MEYER.

Ferdinand Jean, *Über die Trennung und die Bestimmung des Bleies, Kupfers und des Arsens*. Man stellt die Sulfide dieser Metalle durch Einleiten von H_2S in ihre Salzs. enthaltende Lsg. her, filtriert, wäscht aus und behandelt sie in der Wärme mit einigen Tropfen einer konzentrierten Lösung von Eau de Javel, um zu oxydieren. Sobald die Lsg. klar geworden ist, säuert man sie mit etwas Schwefels. an, verjagt durch Kochen das Chlor, läßt erkalten und setzt behufs Abscheidung des $PbSO_4$ A. hinzu; der Nd. wird filtriert und gewogen. — Das bleifreie Filtrat wird behufs Verjagung des A. erhitzt; man versetzt mit NH_3 im Überschufs und titriert das Kupfer mittels Natriumsulfidlg., wobei man das Ende der Titration durch Betupfen von Bleipapier feststellt. Hierauf wird die Lsg. mit verd. Salzs. versetzt u. filtriert. Das Ansäuern ist erforderlich, um eine geringe Menge von Schwefelkupfer, das in der alkoh. Fl. gelöst bleibt, abzuscheiden. Die das Arsen enthaltende Fl. wird mit einigen Krystallen Kaliumchlorat bis auf ca. 20 ccm konz., mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert, mit 5 ccm Natriumacetat versetzt und mittels Uranacetat austitriert. (J. Pharm. Chim. [6]. 7. 230—31. 1/3.) PROSKAUER.

W. Herbig, *Über einheitliche Untersuchungsmethoden in der analytischen Praxis, insbesondere über die Bestimmung der Verseifungszahl*. Nach einleitenden Bemerkungen über den Wert einheitlicher Unters.-Verf. überhaupt, sowie insbesondere solcher zur Analyse der Fette bringt Vf. zunächst Angaben über die Darst. des *Palmitinsäurecholesterins* u. des *Cerotinsäurecholesterinesters*, mit denen Vf. operierte, um vergleichende Verss. über sein Druckverseifungsverf. (DINGL. Pol. J. 292. 42 u. 60; C. 94. I. 1014) und HENRIQUES' Verf. der k. Verseifung (Z. angew. Ch. 1895. 721; C. 96. I. 400) anzustellen. Zur Darst. des Palmitinsäurecholesterinesters schm. man 30 g Cholesterin mit 50 g Palmitins. bei 124° zusammen und leitet absolut trocknes HCl -Gas bis zur vollendeten Esterifikation ein. Die Schm. wird in A. aufgenommen, mit KOH-Lsg. neutralisiert, mit $CaCl_2$ gefällt, mit W. stark verd., abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet u. mit Aceton extrahiert; oder man behandelt die getrockneten Ca-Salze mit $CHCl_3$, saugt ab u. krystallisiert nach Entfernen des $CHCl_3$ aus Ä. um. Seidenglänzende lange Nadeln, F. 77°. Cerotinsäurecholesterinester wird in analoger Weise dargestellt; die Esterifizierung erfolgt bei 145°. Körniges kryst. Pulver, F. 85,5°. — Der Palmitinsäureester wird schon am Rückfluschkühler mit alkoh. $\frac{1}{2}$ N.-KOH-Lsg. vollständig verseift, mit stärkerer Lauge unter Druck verseift, liefern beide Ester die theoretische Verseifungszahl. Auch nach HENRIQUES' Verf. ist die Verseifung eine vollständige. Vf. ist es aufgefallen, daß die Verseifung in PAe-Lsg. auch bei hochmolekularen Estern außerordentlich schnell verläuft, wenn man kurze Zeit erhitzt. Schon nach 6 Minuten langem Sd. ist dann die Verseifung selbst mit $\frac{1}{2}$ N.-KOH beendet, wenn man 1—2 g anwendet. Die Erwärmung ist auch notwendig, da sich hochmolekulare Ester nur in der Wärme völlig auflösen. Da aber beim Einbringen der Lauge der Ester sofort wieder ausfällt, so muß man zur Darst. einer völlig homogenen Lsg. nach HENRIQUES' Vorschrift (Z. angew. Ch. 1896. 221; C. 96. I. 116) die PAe-Lsg. fast bis zum Sieden erhitzen. Hierbei geht nun die Verseifung äußerst schnell vor sich (in 5 Minuten), auch mit $\frac{1}{2}$ N.-KOH-Lsg., so daß die Verwendung von N.-NaOH-Lsg. (die in der Bürette Krystalle abscheidet) und 24-stdg. Einwirkungsdauer, wie HENRIQUES vorschreibt, überflüssig wird. — Nach einer Zurückweisung der HENRIQUES'schen Angriffe betr. vorläufiger und vom Vf. ausdrücklich als nicht endgiltig bezeichneter Zahlen über Verseifung von chinesischem

Wachs, giebt Vf. vergleichende Bestimmungen der Verseifungszahlen, 1. nach dem Verf. der Verseifung am Rückflusskühler, 2. nach HENRIQUES' Vorschrift u. 3. nach Vfs. Modifikation des HENRIQUES'schen Verf., indem mit $\frac{1}{2}$ N. alkoh. Lange in PAe.-Lsg. 5 Minuten am Rückflusskühler zum Sd. erhitzt wurde. Verwendet wurden: die obigen beiden Ester, rohes chinesisches Wachs, aus Chlf. umkryst. chinesisches Wachs und endlich ein vom Vf. durch Ä.-Extraktion aus rohem chinesischem Wachs dargestellter Körper. Alle drei Untersuchungsverf. ergaben eine sehr gute Übereinstimmung; nach allen drei Verf. schritt die Verseifung bis zum gleichen Punkte fort. Mit Ausnahme des Wollfettes giebt es „schwer verseifbare“ Körper überhaupt nicht im Bereich der Fette und Wachsarten. — Zur Entscheidung der Frage, ob u. in welcher Weise alkoh. KOH auf die mit den Fettss. verbundenen AA. einwirken, verseifte Vf. das Ä.-Extrakt aus rohem chinesischem Wachs, sowie drei Wollfettalkohole nach den erwähnten drei Verf. Hier traten allerdings Differenzen auf, die erst durch ein näheres Studium des in Ä. ll. Anteils des chinesischen Wachses aufgeklärt werden können. (Forts. folgt.) (Z. f. öff. Ch. 4. 227—43. 8/2. [1/12.] Chemnitz. Techn. Staatslehranstalten.) HEFELMANN.

Duyk, *Über die Untersuchung der ätherischen Öle mit Hilfe der durch Einwirkung von Schwefelsäure hervorgerufenen Erwärmung.* Die Temperaturerhöhungen, welche man erhält, wenn man bestimmte Mengen eines in fl. Paraffin gel. ätherischen Öles mit H_2SO_4 vermischt, sind je nach der Natur der unters. Öle verschiedene u. können daher mit zur Prüfung auf Reinheit der äth. Öle benutzt werden. Ausführung: In einem 30 g schweren, 15 ccm fassenden Gläschen werden 4 ccm fl. Paraffin mit 1 ccm des zu unters. ätherischen Öles gemischt und 2 ccm reine H_2SO_4 (Monohydrat) zulaufen gelassen mit der Vorsicht, daß sich beide Fl. nicht mischen. Dann verschließt man das Gefäß mit einem Stopfen, durch den ein Thermometer geht, das bis in die Fl. taucht, liest die Temperatur der Fl. ab, mischt alsdann H_2SO_4 und Öl durch vorsichtiges Umschwenken des Glases und bestimmt die darauf eingetretene Temperaturerhöhung. Vf. hat auf diese Weise folgende Temperaturerhöhungen beobachtet: Für Pinen 36° , Limonen (aus Citronen- oder Kümmelöl) 26° , Thymen 13° , Anethol 22° , Thymol 7° , Safrol 33° , Eugenol 27° , Geraniol $31,5^\circ$, Menthol 9° , Linalool 38° , Eucalyptol 22° , Citrol 40° , Benzaldehyd 9° , Carvol 30° . Ferner für selbst fabriziertes ostindisches Sandelholzöl 30° , für westindisches Sandelholzöl verschiedener Herkunft $12-18^\circ$, Cedernöl 18° , Copaivabalsamöl (para-) 24° , Gurjumbalsamöl 21° , Mitcham-Pfeffermünzöl 16° , japanesisches Pfeffermünzöl 20° , französisches Lavendelöl $34-37^\circ$, türkisches Rosenöl $34,5^\circ$, türkisches (indisches) Geraniumöl 24° , Citronenöl $25-26,5^\circ$, süßes Pommeranzenöl 37° , Neroliöl $36,5^\circ$, Eucalyptusöl 24° , Nelkenöl 28° , Capiöl 14° , Zeylonzimmetöl 20° , Kümmelöl $28-30^\circ$, Anisöl 17° , Sternanisöl 21° , Fenchelöl $19\frac{1}{2}^\circ$. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 244—48. 7/3. Ixelles.) v. SODEN.

M. Tortelli und R. Ruggeri, *Methode zur Erkennung von Cottonöl, welches auch in geringer Menge zu Olivenöl oder anderen genießbaren Ölen zugesetzt ist.* Die Methode von BECCHI und ihre Verbesserungen genügen bisher nicht zum Nachweis des Cottonöls, da einerseits manche reinen Olivenöle die Rk. in geringen M. geben, andererseits erst ziemlich große Mengen von Cottonöl nach jenen Verf. erkannt werden. Vf. bedienen sich daher mit Erfolg des folgenden Verf. 5 g Öl werden mit 30 ccm eines 60%igen alkoh. KOH auf dem Wasserbade verseift, hierauf mit Phenolphthalein versetzt und mit 10%iger Essigs. genau neutralisiert. 50 ccm neutraler 10%iger Bleiacetatlg. werden in einem Becherglase mit 250 ccm W. zum Sieden erhitzt und in diese Lsg. unter Umschwenken die neutralisierte Seifenlg. in dünnem Strahle gegossen. Kühlt man die Fl. nun unter Umschwenken ab, so legt sich die Seife fest an die Wände des Glases, und man kann die Fl. klar abgießen und die Seife mit 200 ccm W. von $60-70^\circ$ dreimal gut abwaschen. Nun kühlt man

ab, trocknet die Seife mechanisch, löst sie mit Ä. von den Wänden los u. bringt sie mit ca. 120 ccm Ä. in ein Kölbchen, in welchem das Ganze 20 Min. unter Rückfluß erhitzt wird. Kühlt man nun gut ab, so ist die Bleiseife der festen Fettsäuren pulverig abgeschieden, und man kann die äth. Leg. gut abfiltrieren. Die letztere Leg. wird nun mehrmals mit HCl, dann mit W. gewaschen und endlich verdunstet; der Rückstand dient zur weiteren Unters. Man giebt eine Leg. von 10 ccm A. u. 1 ccm 5% iger Silbernitratlag. zu dem Ätherrückstand, gießt alles in ein Reagensglas und steckt dieses in ein Wasserbad von 70—80°. Hat man reines Olivenöl oder andere Speiseöle verwendet, so bleibt nun die Leg. nach $\frac{1}{4}$ Stunde und mehr noch klar, während bei Ggw. von Cottonöl sofort Reduktion eintritt. Vff. belegen ihre Methode mit einer Reihe von Analysen. (L'Orosi 21. 37—47. Febr. Mitteilungen an die Soc. Liguatica J. Science Natur. e. Geogr.)

FROMM.

R. Woy, Bestimmung von Zucker in Schokolade. Das vom Bundesrat in Ausführung des Zuckersteuergesetzes vorgeschriebene Verf., bei dem das in W. Unl. ausgewaschen werden muß, ist schon bei reinen Schokoladen sehr langwierig, versagt aber vollständig bei den Mehlschokoladen. Auch L. DE KONINGH's Methode S. 150), die zwar genaue Resultate liefert, ist für die Praxis zu wenig expeditiv. Hier muß die Befeuchtung mit A., welche die nachherige Benetzung u. Vermischung mit W. sehr erleichtert, unterbleiben, man muß ferner mit k. W. arbeiten, was wieder lange dauert, wenn man nicht vorher entfettet. Auf einfachste Weise u. in kurzer Zeit gelingt die Zuckerbestimmung in jeder Schokolade, wenn man den Zuckergehalt nach dem bekannten SCHREIBLER'schen Prinzip der doppelten Verd. polarimetrisch bestimmt. Ausführung: Das halbe Normalgewicht geraspelter Schokolade, 13,024 g, wird in je einem 100 ccm- und einem 200 ccm-Kölbchen mit A. befeuchtet, mit h. W. (bei Mehlschokoladen 50° h.) übergossen und der Zucker durch kräftiges Schwenken gelöst und 4 ccm Bleiessig hinzugefügt, wodurch die Schokolade wesentlich an Schleimigkeit verliert. Nach dem Abkühlen wird genau zu den Marken aufgefüllt, zur Sicherheit nochmals tüchtig geschüttelt und filtriert. Man erhält zwei schnell durchs Filter gehende, wasserhelle Filtrate, die man im 200 mm-Rohr polarisiert. Ist α die Polarisation des 100-Kölbchens, b die des 200-Kölbchens und x das Vol. des Unl. des halben Normalgewichts der Schokolade samt dem Pb-Nd., so ist der Zucker im 100-Kölbchen in $100-x$, im 200-Kölbchen in $200-x$ ccm W. gel. Es ist dann:

$$\alpha (100-x) = b (200-x).$$

(Z. f. öff. Ch. 4. 224—26. 8/3. [17/2.] Breslau. Öff. Lab. v. Dr. SEYDA und Dr. WOY.)

HEFELMANN.

Italo Ceppellini, Über eine Reaktion des Sambuk-Roobs und ihre Verwendung zur Erkennung desselben im Ergotin. Der Roob wird zur Verfälschung von Ergotin verwendet. Zum Nachweis dieser Verfälschung verfährt man wie folgt: 6 ccm W. werden mit 30 Tropfen konz. H_2SO_4 angesäuert, in dieser Fl. 2 g Ergotin gel. u. die Leg. mit 10 ccm Terpentinöl geschüttelt. Nach einer Stunde wird abermals geschüttelt u. über ein mit Terpentinöl genetztes Filter filtriert. Ist das Ergotin rein, so bleibt das Terpentin farblos, und die wss. Leg. wird marsalawein-gelb, ist Roob zugegen, so färbt sich das Terpentinöl grüngelb, u. die wss. Leg. tief weinrot. (L'Orosi 21. 47 bis 48. Febr.)

FROMM.

E. Falières, Titrierung der Phosphoglycerate. Nach dem von IMBERT und ASTRUC (S. 194, 519) und vom Vf. gemachten Beobachtungen beruht die volumetrische Bestimmung der Phosphoglycerate auf der Thatsache, daß die Phosphoglycerins. gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische S. reagiert. Der Farbumschlag ist vorhanden, sobald eine Äqu. S. gesättigt ist durch 2 Äqu. Kali, Natron oder Kalk.

Jeder Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-KOH entspricht daher 0,0086 g Phosphoglycerins. — Für die Bestimmung der Phosphoglycerins. bereitet man eine Lag. von 2 g derselben in 100 ccm dest. W. und titriert diese mit $\frac{1}{10}$ N. Lauge und Phenolphthalein. — Das Calciumphosphoglycerat $\text{Ca} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{PO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$, enthält 69,9 %, Phosphoglycerins. und 22,76 % Kalk. In einem für 100 ccm tarirten Kolben werden 0,2 g des Salzes in W. gelöst und mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-Oxals. versetzt, darauf wird mit W. bis zur Marke aufgefüllt. Nach einigen Stunden filtriert man und bestimmt in 50 ccm des Filtrates die Acidität, welche durch die freigewordene Phosphoglycerins. und den Überschufs der Oxals. bedingt ist, mittels $\frac{1}{10}$ -N.-Kalilauge und Phenolphthalein. Die erhaltenen Kubikzentimeter, mit 2 multipliziert, bezeichne man mit N. Der Calciumoxalatnd. wird nach dem Auswaschen in Salpeters. (1 : 10) gel. und die Lag. zur Bestimmung des Kalkes auf volumetrischem Wege mittels $\frac{1}{10}$ N.-Chamäleonlag. benutzt. Man notiert die verbrauchten Kubikzentimeter der letzteren (P.). Da jeder Kubikzentimeter der Permanganatlg. 0,0028 g CaO entspricht, u. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Oxals. dieser Menge und zugleich 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kali äquivalent ist, so läßt sich aus den gewonnenen Daten der Kalk- und Phosphorglycerinsäuregehalt berechnen, bei Benutzung von 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Oxals. drückt die Formel $(N + P) - 20$ auch zugleich die Kubikzentimeter Kali aus, die der in der angewandten Menge (0,2 g) Subst. vorhandenen Phosphoglycerins. entsprechen. Der Faktor $P \times 0,0028$ giebt den Kalkgehalt an. (Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux. 1897. Nov.; J. Pharm. Chim. [6] 7. 234—236.)

PROSKAUER.

Adrian und Trillat, *Über die Bestimmung der Phosphoglycerate*. (Forts. und Schlufs von S. 753.) Da Phosphors. 1 Mol. Kali bedarf, um gegenüber Heliantin neutral zu reagieren, und eines zweiten Mol. der Alkalien, um auch gegenüber Phenolphthalein eine neutrale Rk. zu zeigen, so haben Vff. darauf die Bestimmung der Phosphors. bei Ggw. eines Phosphoglycerates und von Glycerin gegründet. Dasselbe Prinzip kann man auch für die Bestimmung der Phosphors. in Ggw. von Glycerin, eines neutralen und eines sauren Calciumphosphoglycerates und umgekehrt anwenden. Nach den Verss. kann man ein saures Phosphoglycerat bestimmen bei Anwesenheit von freier Phosphors., indem man von der Acidität gegenüber Phtalein das Doppelte der Acidität gegenüber Heliantin subtrahiert. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 225—26. 1/3.)

PROSKAUER.

A. Bornträger und G. Paris, *Analyse der Granatäpfel*. Die Granatäpfel werden in Südsanien zur Weinbereitung verwendet. Vff. bereiten, um solche Weine kennen zu lernen, aus Granatäpfelmustern verschiedener Abstammung und verschiedener Reifegrade Moste und Weine und analysieren dieselben. Die Ergebnisse der Unters. sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt. In Tabelle I. ist das mittlere Gewicht der Früchte und die Ausbeuten an Schale und Mark, Kernen und Saft zusammengestellt:

Tabelle I.

Herkunft der Früchte	Mittleres Gewicht. Gramme	100 g der Früchte gaben		
		Schale und Mark. Gramme	Kerne. Gramme	Saft. Gramme
Sicilien	380	284	716	613
Teramo	189	418	582	364
Neapel	290	329	671	450
Teramo	222	389	611	371
Portici	286	342	658	438
Portici	309	337	663	469

Tabelle II. enthält die Analyse der Samen des ersten Musters:

Tabelle II.			
Wasser	35,02%	Stärke	12,64%
Rohasche	1,54 „	Rohfaser	22,41 „
Fett	6,85 „	Eiweiß	9,38 „

Die wichtigsten Ergebnisse der Analyse von je 100 ccm der Moste sind in Tabelle III. zusammengefasst:

Tabelle III.

Herkunft	Sicilien	Teramo	Napoli	Teramo	Portici	Portici
Gesamtsäure	0,37	3,04	0,51	3,36	0,49	0,51
Gesamtextrakt . . .	15,04	—	—	—	—	—
Asche	0,28	—	—	—	—	—
Citronensäure	—	—	—	3,60	0,46	0,53
Äpfelsäure	—	—	—	0,0818	0,1062	0,1144
Reduzierend. Zucker	13,69	7,81	10,50	11,33	11,45	11,78
Eiweiß	—	1,04	—	—	—	—
Polarisation(Winkel- grade).	—	5° 03' (t = 17°)	5° 03' (t = 18°)	5° 29' (t = 20°)	5° 52' (t = 19°)	6° 35' (t = 19°)

In der letzten Tabelle sind endlich die Analysen der vergorenen Getränke zusammengefasst (ber. auf 100 ccm). Hierbei ist zu bemerken, daß der erste Most nicht mit vergoren, der vierte Most unter Zuckersatz und der fünfte und sechste Most zusammen verarbeitet wurden.

Tabelle IV.

	Teramo	Napoli	Teramo	Portici
Alkohol, Gramme.	4,37	5,72	8,98	6,99
Alkohol, Kubikzentimeter	5,53	7,20	11,62	8,80
Säure	3,34	0,49	3,39	0,60
Gesamtextrakt	5,55	3,07	5,58	2,27
Asche	0,61	0,58	0,45	0,36
Reduzierender Zucker	0,10	0,15	0,12	0,06
Polarisation VENTZKE (200 mm-Rohr) .	—1,1	—1,0	—0,5	—0,5
Weinstein	0,2020	0,1315	0,0320	0,0420
Glycerin	0,40	0,52	0,58	0,46
Prozentverhältnis zwischen Glycerin und Gewichtsprocente Alkohol	9,1	8,9	6,4	6,6
Kaliumsulfat (K ₂ SO ₄)	0,0732	0,0374	0,0210	0,0254
Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	0,0144	0,0372	0,0126	0,0192

(Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände 1898. 158—63. März.) FROMM.

O. Böttcher, Zur Bestimmung der „citratlöslichen Phosphorsäure“ in Knochenmehlen, Superphosphaten etc. Da neuerdings wieder mehr die Bestimmung der „citratlöslichen“ oder „wirksamen“ P₂O₅ in Knochenmehlen, Superphosphaten u. ähnlichen Düngemitteln von den Versuchsstationen verlangt wird, weist Vf. darauf hin, daß es sich bei dieser Bestimmung um eine Konventionsmethode handelt, und daß deshalb zur Erzielung übereinstimmender Resultate unbedingt die Einhaltung der vereinbarten Vorschriften verlangt werden muß. Die Menge des erhaltenen „citratl. Phosphors.“

ist abhängig von der Digestionsdauer, der Digestionstemperatur, der Menge der zur Unters. verwendeten Substanz und dem Volum des Lösungsmittels. Im Jahre 1881 wurde von dem Verbands der Versuchstationen die bekannte PETERMANN'sche Methode acceptiert. Mit der Zeit hat man aber diese Methode stellenweise beliebig variiert und ist dadurch zu großen Mißshelligkeiten gekommen. Vf. stellte durch vergleichende Unters. an 21 verschiedenen Materialien fest, daß nur bei striktem Einhalten ein und desselben Verf. übereinstimmende Resultate erhalten werden. Die PETERMANN'sche Methode erklärt Vf. für zu umständlich. Er hat deshalb die von WAGNER (Chem.-Ztg. 21. 905; C. 98. I. 220) vorgeschlagene ältere Methode zur Bestimmung der „wirksamen“ Phosphors. in Superphosphaten an sieben präparierten Knochenmehlen und sechs präzip. phosphors. Kalken im Vergleich mit der PETERMANN'schen Methode geprüft u. gefunden, daß dieselbe gute Resultate ergibt. Vf. empfiehlt, diese Methode, da sie sich doch auch an Düngungsversuche anlehnt, der PETERMANN'schen vorzuziehen und zur Bestimmung der „wirksamen“ Phosphors. in allen künstlichen Düngemitteln — mit Ausnahme der Thomasmehle — zu verwenden. Vf. hat ferner festgestellt, daß diese WAGNER'sche Methode noch zu vereinfachen ist, und empfiehlt folgende Ausführung derselben: 5 g Substanz verreibt man mit verd. saurer Citratlsg. unter Abschleppen fein, spült in eine STOHRMANN'sche $\frac{1}{2}$ l-Flasche u. füllt mit verd. saurer Citratlsg., welche Zimmertemperatur (ca. 17,5°) haben muß, bis zur Marke auf; man verschließt mit einem Kautschukstopfen und bringt die Flasche in einen Rotierapp., der in der Minute 30—40 Umdrehungen macht. Die Mischung wird dann filtriert und in 100 ccm des Filtrates — bei Präzipitaten in 50 ccm — die Phosphors. nach der Molybdän- oder Citratmethode bestimmt. — Die Citratlsg. wird hergestellt, indem man 150 g Citronens. in einer Literflasche in W. löst, mit NH_3 neutralisiert, 10 g Citronens. hinzufügt u. bis zur Marke mit W. auffüllt. Diese Lsg. wird für die Ausführung der obigen Methode mit 4 Vol. W. verd. (Chem.-Ztg. 22. 201—2. 12/3. Möckern. Landw. Vers.-Stat.)

HAEFCKE

A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff, Beiträge zur technischen Analyse der Knochenfette. In der Technik werden bei den Knochenfetten bestimmt: 1. W.; 2. fremde fettfreie Beimengungen und aus der Differenz: 3. reines Fett; 4. E. der Fettes. (Titer); 5. das Unverseibare. — 1. W. 5 g werden bei 100—110° im CO_2 - oder Luftstrom im Trockenschrank getrocknet. — 2. Fremde Beimengungen. Am besten ist es, das getrocknete Fett mit leichtem PAe. (Kp. bis 85°) zu erschöpfen, wobei die Kalkseifen in Lsg. gehen und nicht als fremde Beimengung bestimmt werden. — 3. Asche. Man verbrennt das Fett direkt und bestimmt das aus dem Ca-Gehalt der Kalkseifen resultierende CaCO_3 titrimetrisch. — 4. Direkte Bestimmung des reinen Fettes. In einem kleinen Erlenmeyerkölbchen werden 10 g Fett mit 3—5 Tropfen konz. HCl gemischt und auf dem Wasserbade ca. 1 Stunde bei öfterem Umschütteln gelinde erwärmt, wodurch alle Ca-Seifen zers. werden. Man versetzt nun die Mischung mit 40 ccm leichtem PAe., schüttelt, bis das ganze Fett gel. ist, u. nur der S.-Tropfen am Boden bleibt. Man gießt nun vorsichtig die PAe.-Lsg. durch ein gewogenes Filter in ein zweites Kölbchen und wäscht zwei bis dreimal nach. Man destilliert nun die Hauptmenge des PAe. auf dem Wasserbad ab und trocknet den Rückstand unter Durchblasen von CO_2 bei 100—110° bis zur Konstanz. — 5. Unverseifbares. 5 g Fett werden in einer kleinen Porzellanschale mit 25 ccm 8%iger alkoh. NaOH -Lsg. zur Trockne verdampft. Nach Hinzufügen von 80 ccm W. wird diese Lsg. im Scheidetrichter mit 80 ccm Ä. extrahiert. Sollten sich diese Schichten nicht trennen, so hilft man mit A. nach, hüte sich aber vor jedem A.-Überschuß. Nach dreimaliger Erschöpfung wird das äth. Extrakt direkt eingedampft, der Rückstand mit N.- NaOH -Lsg. bis zur Alkalität versetzt u. in PAe. gel. Die Lsg. wird sodann durch ein trockenes Filter filtriert u. eingedampft. Der

so erhaltene unverseifbare Rückstand ist ganz aschefrei. — 6. Titer (E. der Fettss.) nach DALICAN. Knochenfette des Handels zeigten 92,45—99,15% reines Fett; 0,75 bis 6,55% W.; 0,15—0,30% organ. Beimengungen; 0,15—0,90% anorgan. Beimengungen; 0,52—1,80% Unverseifbares und einen Titer von 39,1—42,5°. — Alle angegebenen Verff. der Vf. sind durch sehr befriedigende Zahlen belegt. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 5. 5—8. 21—23. Jan./Febr.) HEFELMANN.

F. Evers, *Über die zolltechnische Prüfung des Terpentinsöls und eine einfache Methode zur Unterscheidung reinen Terpentinsöls von Patentterpentinöl oder Gemischen beider*. Nach der amtlichen Vorschrift zur zolltechnischen Prüfung des Terpentinsöls sollen gleiche Teile des letzteren und rauchender HCl (D. 1,19), kräftig durchgeschüttelt, eine Temperaturzunahme von 25° erfahren. In Ermangelung von rauch. HCl kann ein abgekühltes Gemisch von 1 Vol. HCl (D. 1,2) und $\frac{1}{2}$ Vol. englischer H_2SO_4 genommen werden. Die vielfach angefochtene Probe ist thatsächlich unbrauchbar. Aus Vers. Vf.'s ergab sich, daß die Temperaturzunahme mit HCl um so größer ist, je älter, verharzter das Öl ist, obwohl die zum Terpentinöl in naher Beziehung stehenden Harzprodd. (Kolophonium u. Terpentin) nur geringen Einfluss auf die Rk. haben. Mit Na reduziertes Terpentinöl zeigte nur 2—5° Temperaturzunahme gegen 12° vorher. Es ergab sich ferner, daß zwei Patentterpentinölproben 0° und 4,5° Temperaturerhöhung zeigten, während Gemische von solchem mit alten, verharzten Terpentinsölen der amtlichen Probe völlig entsprachen. — Vf.'s neue Methode zur Unterscheidung reinen Terpentinsöls von Patentterpentinöl oder Gemischen beider beruht darauf, daß Patentterpentinöl sich gegen Bromw. indifferent verhält, während Terpentinöl nicht unerhebliche Mengen Br bindet. Die Br-Absorption bei letzterem ist um so geringer, je älter das Terpentinöl ist, jedoch konstant für frische oder nur kurze Zeit gelagerte Terpentinsöle. — Ausführung: 1 ccm Terpentinöl von 15° versetzt man in einem in $\frac{1}{4}$ ccm geteilten 100 ccm-Glasstöpselcylinder nach und nach mit bei 15° gesättigtem Bromw. und schüttelt jedesmal kräftig, bis Entfärbung eintritt. Sobald nach 1 Minute dauerndem Schütteln die Fl. gelb gefärbt bleibt, wird die zugesetzte Menge Bromw. abgelesen. In praxi fügt man zunächst 10 ccm Bromw. zu und schüttelt $\frac{1}{2}$ Minute. Tritt keine Entfärbung ein, so liegt Patentterpentinöl vor. Tritt Entfärbung ein, so füllt man 45 ccm Bromw. nach und schüttelt 1 Minute lang. Tritt wiederum Entfärbung ein, so liegt reines Terpentinöl vor, tritt jedoch nach dem zweiten Bromwasserzusatz keine völlige Entfärbung ein, so werden 10 ccm des Terpentinsöls zu einem Drittel überdestilliert, von dem Destillat 1 ccm mit Bromw. behandelt. Tritt nun keine Entfärbung ein, so liegt ein Gemisch von Terpentinöl mit Patentterpentinöl vor. (Ztschr. f. öffentl. Chemie 4. 211—15. 24/2. [22/1.] Düsseldorf. Öff. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

M. Netto, *Erwiderung auf die Abhandlung: „Nochmals die Trennung des Silbers vom Golde nach dem Verfahren von Netto.“* (Vgl. WITTER, Berg.-Hüttenm.-Ztg. 57. 25; C. 98. I. 635.) Die vom Vf. benutzten Lsgg. enthalten 0,2—0,3% CNK, u. es fällt aus ihnen durch HCl mit dem Silber keine nennenswerte Menge Gold, auch nicht, wenn die Lsg. einige Zehntelprozente Kupfer enthält. Übrigens würde die Fällung des Goldes mit dem Silber für das Verf. kein Nachteil sein. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 57. 77—78. 4/3. Minas de Horcajo.) BODLÄNDER.

Carl Boettinger, *Studien über Weinbildung*. Vf. hat drei Reihen von Gärungsverss. mit selbthergestelltem Moste ausgeführt, um die B. des Weines aus dem Moste zu verfolgen und zahlenmäßig festzustellen. Im Verlaufe der Gärung verminderte sich der Säuregehalt der drei Proben nicht unwesentlich; bei der zweiten

Unters. des Weines war ein Zuckerrest gefunden worden, welcher dem 14 Tage vorher ermittelten entsprechen dürfte. Die Weine wurden wieder mit Zucker versetzt und von neuem der Gärung unterworfen. Auch hierbei zeigte sich neben ungleichmäßiger Abnahme des Zucker-, bzw. Extraktgehaltes eine Säureverminderung. Außerdem war durch den Gärungsprozess ein Teil der Phosphors. verbraucht worden. Ähnlich verhielten sich die Resultate bei der Nachgärung der Proben. (Chem.-Ztg. 22. 138—39. 23/2.)

PROSKAUER.

G. Paris, *Über die sogenannten „gekochten Weine (vini cotti)“*. Frischer Traubenmost wird in einigen Gegenden Italiens auf die Hälfte eingekocht u. dann durch Zusatz einer geringen Menge frischen Traubensaftes zur Gärung gebracht. Vf. analysiert solche „gekochte Weine“ aus der Provinz Teramo und empfiehlt dieselben als Medizinal- und Süßweine. Die Resultate der Analysen finden sich in der folgenden Tabelle:

In 100 ccm Gramme:	Nr. 1 1874er	Nr. 2 1884er	Nr. 3 1895er	Nr. 4 1886er	Nr. 5 1887er	Nr. 6 1875er
Spezifisches Gewicht	1,042	1,112	0,997	1,119	0,997	1,238
A., Gramme . . .	13,46	11,84	12,39	10,96	10,21	10,72
A., Kubikzentimeter	16,96	14,91	15,60	13,80	12,87	13,50
Gesamtsäure . . .	0,96	0,90	0,75	1,01	1,02	1,14
Flüchtige Säure . .	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,08
Nicht flüchtige Säure	0,87	0,82	0,68	0,93	0,94	1,04
Reduzierend. Zucker	3,12	4,58	0,92	1,44	0,65	3,10
Polarisation (in Kreis- graden) direkt. .	−2,67°	−2,00°	−0,60°	−0,73°	−0,36°	−3,47°
Nach der Inversion	−2,67°	−2,00°	−0,60°	−0,73°	−0,36°	−3,47°
Drehung (VENTZKE) gefunden . . .	7,70	5,80	1,80	2,10	1,05	10,00
berechnet . . .	3,80	5,57	1,12	1,74	0,79	3,77
Gesamtextrakt . .	6,18	7,50	3,93	5,26	3,58	6,45
Zuckerfreies Extrakt	3,06	2,92	3,01	3,83	2,93	3,35
Weinstein . . .	0,10	0,14	0,19	0,22	0,07	0,11
Glycerin . . .	1,02	0,81	0,89	1,00	0,75	0,77
Gramme Glycerin auf 100 g A. . .	7,6	6,8	7,2	9,1	7,4	7,2
Asche . . .	0,26	0,22	0,30	0,23	0,24	0,19
Phosphors. (P ₂ O ₅) .	0,0508	0,0437	0,0588	0,0384	0,0387	0,0360
Eisenoxyd (Fe ₂ O ₃) .	0,0047	0,0038	0,0033	0,0051	0,0038	0,0031
Ferrotartrat } . . .	0,0099	0,0081	0,0071	0,0110	0,0081	0,0068
(C ₄ H ₄ O ₆ Fe) }						
In 100 g der Asche:						
P ₂ O ₅ . . .	19,64	19,86	19,34	16,84	16,26	19,00
Fe ₂ O ₃ . . .	1,78	1,72	1,08	2,23	1,60	1,65

In 100 ccm Gramme:	Nr. 7 1875er	Nr. 8 1875er	Nr. 9 1875er	Nr. 10 1875er	Nr. 11 1873er
Spezifisches Gewicht . . .	1,001	1,245	1,119	1,118	—
A., Gramme . . .	11,37	11,64	11,12	12,16	8,66
A., Kubikzentimeter . . .	14,33	14,65	14,00	15,32	10,90
Gesamtsäure . . .	1,05	1,72	1,41	1,25	2,46
Flüchtige Säure . . .	0,11	0,11	0,24	0,11	0,22
Nicht flüchtige Säure . . .	0,91	1,58	1,11	1,12	2,37
Reduzierender Zucker . . .	1,29	4,14	1,29	1,72	31,02

In 100 ccm Gramme:	Nr. 7 1875er	Nr. 8 1875er	Nr. 9 1875er	Nr. 10 1875er	Nr. 11 1876er
Polarisation in Kreisgraden:					
direkt	—1,00°	—5,33°	—1,82°	—1,65°	—
nach der Inversion	—1,00°	—5,33°	—1,82°	—1,65°	—
Drehung (VENTZKE) gefunden	2,90	15,50	5,30	4,70	—
" " berechnet	1,57	5,40	1,57	2,09	—
Gesamtextrakt	5,18	8,76	4,29	5,12	37,71
Zuckerfreies Extrakt	3,90	4,62	3,00	3,40	6,69
Weinstein	0,09	0,14	0,14	0,15	—
Glycerin	0,81	0,87	0,90	0,95	1,20
Gramme Glycerin auf 100 g A.	7,2	7,5	8,1	7,8	13,9
Asche	0,21	0,22	0,20	0,19	0,31
Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	0,0422	0,0570	0,0430	0,0500	0,1920
Eisenoxyd (Fe ₂ O ₃)	0,0071	0,0024	0,0034	0,0023	0,0031
Ferrotartrat (C ₄ H ₄ O ₆ Fe)	0,0153	0,0052	0,0064	0,0051	0,0061
In 100 g der Asche P ₂ O ₅	19,81	25,67	21,18	26,04	61,93
Fe ₂ O ₃	3,35	1,08	1,67	1,25	1,00

(Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genusmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände 1898. 164—65. März. Portici. Technolog. Kabinett der k. höheren Ackerbauschule.)

FROMM.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei*. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation: *Brillantbordeaux S* ist ein lebhaftes bläuliches Rot, egalisiert gut, ist säure-, alkali-, licht- u. schwefelecht. *Sambesischwarz B R* kann auf der Faser diazotiert und entwickelt werden und wird durch Kupfern licht- und waschecht. *Wolltiefschwarz 2 B* und *3 B* giebt schon mit 2—3% tiefe Töne. — **BAYER & Co.**: *Alizarinoyamingrün G* und *E* werden als besonders lichteht gerühmt. *Alizarinblaukarmin G* u. *B* werden für Teppichwirkerei empfohlen und geben sehr klare Töne. *Alizarinbraunrot R* und *Alizarinbraun G* werden besonders walkecht, wenn sie zuerst im sauren Bade aufgefärbt und dann chromiert werden. Eine neue Serie von Farbstoffen sind die sogen. *Benzonitrolfarbstoffe*. Dieselben werden auf Baumwolle zunächst nach Art der Benzidinfarbstoffe aufgefärbt, gespült u. dann ohne zu trocknen mit p-Nitrodiazobenzol in essigsaurer Lsg. entwickelt. Die Waschechtheit ist gut, Säure- u. Alkaliechtheit entsprechend. In den Handel kommen *Benzonitrolbraun G* u. *Benzonitrol dunkelbraun N*. — *Direktgelb R* ist all., die Färbungen sind wasch-, alkali-, säure- und chlorecht und mäfsig lichteht. — **Manufacture Lyonnaise**: *Lanacylmarineblau 3 B* ist eine neue, sehr blaue und lebhaft Marke dieser vorzüglichen Wollfarbstoffe. *Lanafuchsin S G* und *S B* egalisieren auch in saurem Bade vorzüglich, sind licht-, alkali-, schwefel- u. reibecht; sie eignen sich daher zur Stückfärberei. Von der Reihe des *Formylviolett*s werden die neuen Marken *6 B* und *10 B* empfohlen. *Anthracensäurebraun N* ist vorzüglich säure-, walk- und dekatierrecht und sehr lichteht. 1% Farbstoff liefert ein schönes, rotstichiges Braun. In einer besonderen Broschüre führt die genannte Firma die Anwendung von *Diaminogenblau* und von *Azodiaminblau* als Ersatz für Indigo vor. Das Verf., substantive Farbstoffe mit p-Nitrodiazobenzol — unter dem Namen *Nitrazol* fertig zum Gebrauch käuflich — zu entwickeln, wird empfohlen für *Diaminjet-schwarz*, *Oxydiaminschwarz SOOO*, die *Diaminbrauns*, *Diaminogen extra*, *Primulin*, *Brillantdirektorange R*, *Diaminechtgelb A* u. a. m. Ein saurer, hierher gehöriger Farbstoff ist *Nitrazoldiaminschwarz B*. Durch Nachbehandlung mit Cu-Salzen können besonders licht- und waschechte Färbungen erzeugt werden mit dem *Diamineralblau R*. (Mon. scient. [4] 12. I. 177—81. März.)

MUHLERT.

Max Weger, Sikkative und Firnisse. Im Anschluß an seine jüngsten Mitteilungen (S. 286 u. 287) geht Vf. noch auf die Einw. von Lufttemperatur, Feuchtigkeit u. Beleuchtung auf Firnisse ein. Reines Leinöl trocknet im Winter bei Zimmertemperatur in 5–7 Tagen, in Sommer in 3–4 Tagen, bei 50° in 12 Stdn., bei 95° in 1 Stde. und bei 120° in ca. $\frac{1}{2}$ Stde. Manganoxyhydratfirnis trocknet bei Zimmertemperatur in 14 Stdn., bei 95° in 30–40 Minuten und bei 120° in 15–20 Minuten. Glättefirnis trocknet noch etwas schneller. Durch Einw. von Wärme können sogar nichttrocknende Öle in linoloxynähnliche, feste Körper verwandelt werden. — Sehr bemerkenswert ist die Lichteinw. in Verb. mit der strahlenden Wärme. Die Trockendauer verringert sich im Licht um $\frac{1}{2}$, oder $\frac{2}{3}$. So trocknen Tag- u. Nachtaufstriche, Sommer- u. Winteraufstriche sehr verschieden. — Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit ist nicht so handgreiflich. Vf. möchte noch keine bestimmte Regel aufstellen, immerhin scheint es mehr als Zufall zu sein, daß die Pb- und Pb-Mn-Firnisse in feuchter Luft schneller, Mn-Firnisse dagegen langsamer trockneten als in trockener. — Weiterhin hat Vf. noch den Einfluß des Alters untersucht. Im allgemeinen ergab sich, daß Pb-Mn-Firnisse mit zunehmendem Alter im Trocknen nachlassen, Pb-Firnisse wahrscheinlich auch, während Mn-Firnisse im allgemeinen konstant bleiben. Das Nachlassen der Trockenkraft ist unabhängig von der Art des Pb-Mn-Sikkativs; bei Mn-Firnissen spielt die S. keine Rolle. Eingehende Verss. über die Trockendauer lehrten, daß diese bei Gehalten von 7,5–15% Sikkativ im Firnis gleich bleibt, unter 7,5% mit sinkendem Sikkativgehalt regelmäßig steigt. Das Verf. der Gewichtszunahme durch O-Aufnahme hält Vf. für weniger geeignet zur Firnisbeurteilung, als peinlichst ausgeführte Trocknungsverss. — Anhangsweise giebt Vf. noch eine Übersicht über die wichtigsten im Handel befindlichen Trockenpräparate. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5. 1–5. 1/1. [Nov. 1897.] Leipzig.)

HEFELMANN.

A. Gawalowski, Ermittlung der Qualität trocknender Öle, Firnisse u. Degrasfette. Ca. 5–8 g werden auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Pt-Blechband von 4 cm Breite u. 15 cm Länge bei geringer Blechstärke derart aufgestrichen, daß die beiderseitigen Flächen, in Summa ca. 120 qcm betragend, mit einer dünnen Ölschicht bedeckt sind. Nunmehr legt man das Pt-Band spiralförmig zusammen, schiebt es in eine Trockenröhre zwischen zwei lose Bausche von Pt-Asbest ein und ermittelt abermals das Gewicht. Mittels Aspirators saugt oder bläst man 2–3 Wochen k., vorgetrocknete und CO₂-freie Luft durch, die bei ihrem Austritt in bekannter Weise auf ihren Gehalt an W. u. CO₂ quantitativ untersucht wird. Der Vers. ist beendet, wenn in den Absorptionsapp. keine Gewichtszunahme mehr eintritt. Eventuell kann auch eine Aschenbestimmung der schließlich behufs Bestimmung der O-Aufnahme zu wägenden Spirale nachfolgen. — Einen geringen Fehler bedingen die flüchtigen Fetts., die Vf. durch Einschaltung von Edelmetallsalzlagg. zu absorbieren gedenkt. — Das Verf. liefert: 1. eine genaue CO₂-Zahl; 2. eine genaue O-Aufnahmezahl und 3. Anhaltepunkte zur Beurteilung von Sikkativfetten u. Firnissen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5. 9. Januar. Brunn.)

HEFELMANN.

R. Zaloziecki, Die Verwertung der Abfälle der Petroleumfabriken. Bei der Raffination des Petroleums entstehen Säure- und Laugenabfälle, deren nutzbringende Verwertung bisher noch nicht gelungen war. Werden diese Effluven den Flusssäuren übergeben, so verunreinigen sie diese nicht nur, sondern schädigen auch die Fischzucht in empfindlichster Weise, selbst bei einer Verd. von 1:10000. — Zur gewinnbringenden Verwertung der Schwefelsäure aus der Abfalls. ist in erster Linie eine Abscheidung des Säureteers notwendig. Konz. H₂SO₄ bindet gewisse Erdölbestandteile, verändert andere, polymerisiert einen großen Tl. davon und l. sowohl die veränderten als auch gewisse andere Stoffe unverändert auf, so daß sie eine schwarze Abfalls. verwandelt wird. Bei der Zers. derselben spielen Verd., Licht und Wärme

eine große Rolle. Der aus frischer S. durch Verd. abgeschiedene Teer enthält hauptsächlich harzige Polymerisationsprodd. des Petroleums; aus älterer S. oder durch Erwärmen auf 60–100° resultieren vorwiegend Sulfoss. Oft entstehen beim Verd. 3 Schichten; die oberste besteht aus hellen polymerisierten Säureharzen, die mittlere aus Schwefelsäurederivaten, die untere aus H_2SO_4 . Diese S. ist schwer zu reinigen. Am wirksamsten ist ein Zusatz von $\frac{1}{2}$ –1% Chlorkalk oder $KClO_3$, wodurch die S. lichtbraun wird. Die lohnendste Verwertung besteht nach Ansicht Vf's. in der Verarbeitung auf $Al_2(SO_4)_3$. Am geeignetsten verwendet man als Al-Material die Fe. u. Ca-armen reinen, feuerfesten Thone. Man erhitzt zweckmäßig ein Gemisch gleicher Tle. von 1 + $\frac{1}{2}$, verd. S. und Thon 6 Std. lang bei 180–210°. Auf diese Weise führt man ca. 90% der in der Abfalls. vorhandenen reinen H_2SO_4 in $Al_2(SO_4)_3$ über und erhält als Ausbeute ein dem Gew. der verwendeten 55-grädigen S. gleiches Gew. an $Al_2(SO_4)_3$, oder das doppelte Gew. $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24 aq$. Die anhaftenden Spuren Fe. sind leicht auszufällen. Reines Al_2O_3 kann man aus dem zers. Prod. durch Zusatz von geklärten Abfallaugen darst.; es bildet sich Na_2AlO_4 , das mit SS. zers. wird. — Zur Verwertung des Säureteers für Lackfabrikation wird die oben erwähnte Säureharzschicht bei der verd. der Abfalls. getrennt, mit dem gleichen wl. W. versetzt, zum Sd. erhitzt und mit bas. Oxyden, Carbonaten oder organ. Basen neutralisiert. Es entsteht eine homogene rotbraune M., die entweder völlig entwässert und in einem Gemenge von konzentriertem A. und Benzin oder Terpentinöl und Teeröl kalt gelöst wird, oder aber sie wird direkt in dem gleichen Teil eines Gemenges von 50° A. und Bzn. oder Terpentinöl oder endlich Teeröl kalt gel., wobei alles bis auf einen geringen Rückstand gelöst wird. Die gebildeten Lacke zählt Vf. den „gemischten Harzmetallseifenlacken“ zu. Ein gemischter Lack ist der nach dem ersten Verfahren bereitete, ein Seifenlack der in A. l., ein Harzlack der in Bzn. l. Anteil. Die Erdöls. u. Sulfoss. bilden hierbei Metallsalze, die als Sikkativ wirken. Die neuen Lacke sind unempfindlich gegen Licht u. Luft, aber empfindlich gegen W. Sie können auf Holz, Metall, Leder verwendet werden, ferner als Mattbeize auf Möbel, sowie als Farbbeize unter einer dunklen Politur. Frische Abfalls. ist das beste Ausgangsmaterial für diese Lacke. — Übertroffen werden diese Lacke noch durch die aus der Abfalls. der Schmierölfabriken gewonnenen. Man erhielt hier $\frac{2}{3}$ – $\frac{3}{4}$ des angewandten Säureteers als Lackschubstanz und 2–2 $\frac{1}{2}$ mal soviel fertige Lacke. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 5. 27–29. 1/2. HEFFELMANN.

P. Soltzien, Paraffinöl. Rechtsdrehung von Mineralölen ist bisher nur selten beobachtet worden. Es ergab sich nun, daß alle Paraffinöle des Handels eine geringe Rechtsdrehung zeigen, die anscheinend mit D. der Öle steigt. Im 200 mm Rohr betragen die Rechtsdrehungen + 1° 14' bis 4° 11', speziell beim dickflüssigen Paraffinum liquidum DAB. + 3° 23' bis 4° 11'. (Ztschr. f. öffentl. Chemie 4. 223. 8/3. [14/2.] Erfurt. Öff. Lab. Verf.) HEFFELMANN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Farbstoffe. Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Chinizaringrünsulfosäure. Während die Kondensation von Chinizarinsulfos. mit p-Toluidin nach dem Verfahren des Hauptpatentes nur wenig reinen Farbstoff liefert, verläuft die B. des Kondensationsprodd. wesentlich glatter, wenn man von der Leukochinizarinsulfos. ausgeht. Nach dem vorliegenden Verf. wird demgemäß die Chinizarinsulfos. erst zur Leukoverb. reduziert, diese mit p-Toluidin kondensiert und der erhaltene Leukofarbstoff oxydiert. (Patentbl. 19. 91. DRP. 95625. 21/1. 97.; V. Zus.-Pat. zu 86150. 14/10. 94.; vgl. IV. Zus.-Pat. 91150; vgl. C. 97. I. 1189.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Saffraninazofarbstoffen. Während die Kombination von Diazosafraninen mit Salzen der dialkylierten Aniline zu violettroten Azofarbstoffen führt, liefert die Kombination bei Ggw. von organischen SS. intensiv grünblaue bis dunkelgrüne Farbstoffe. Diese sind in W. leicht löslich, färben tanningebeizte Baumwolle wasch- und walkecht und besitzen gute Lichtechtheit. Sie werden aus ihren Lsgg. durch Alkalien gefällt. Gegen hohe Temperaturen, wie sie das Dämpfen gedruckter Stoffe z. B. erfordert, sind sie beständig und übertreffen in dieser Beziehung alle bekannten Azosafraninderivate. (Patentbl. 19. 91. DRP. 95668. 17/3. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung blauer Thiazinfarbstoffe. p-Amidodimethylanilinthiosulfos. bildet ausser mit Naphtholgelb S (gemäß dem Hauptpatent) auch mit Diimido- α -naphtholsulfos. einen blauen Säurefarbstoff, der in seinen Eigenschaften jenem sehr ähnlich ist. Die Nuance ist grünstichiger als die des Farbstoffes aus Naphtholgelb S. (Patentbl. 19. 108. DRP. 95738. 15/1. 97; Zus.-Pat. zu 94502. 30/7. 96.; vgl. C. 98. I. 358.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung gelber und gelbbrauner Farbstoffe aus Benzoin. Benzoin kondensiert sich mit aromatischen Oxy-carbonss., wie Galluss. oder symmetrischer Dioxycenzoß., in schwefelsaurer Lsg. zu gelben Farbstoffen. Die mit diesen erzielten Färbungen auf chromgebeizter Wolle zeichnen sich durch ihre hervorragende Walkechtheit aus. (Patentbl. 19. 108. DRP. 95739. 23/4. 97.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung substantiver Trisazofarbstoffe. In der Patentschrift 66351 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. Ref. 261; C. 93. I. 1056) ist ein Verf. beschrieben, um durch Einführung von Monoazoderivaten der H-Säure als Komponenten gemischter Benzidinfarbstoffe eine eigenartige Klasse von Trisazokörpern darzustellen, von denen in der Technik namentlich das Diamingrün große Bedeutung erlangt hat. Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung einer Anzahl neuer Ausführungsformen jenes Verf. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Kombinationen von besonders guter Waschechtheit erhalten werden, wenn man an Stelle der bisher verwendeten Monoazoderivate aus Nitrilanilin, Sulfanils. etc., solche wählt, die aus Diazoaldehyden, Diazobenzoßs. und ihren Derivaten abgeleitet sind. Die daraus erhaltenen Trisazofarbstoffe zeichnen sich auch dadurch aus, daß sie durch eine Nachbehandlung mit Chromaten auf der Faser fixiert werden können. Die Farbstoffe erzeugen im allgemeinen grüne bis blaue und schwarze Nuancen. (Patentbl. 19. 108. DRP. 95757. 10/7. 96.)

Dahl & Co., Barmen, Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus der Natriumbisulfitverbindung des Nitroso- β -naphthols. In derselben Weise wie mit den Diazoverbb. (vgl. Patent 79583. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. Ref. 507; C. 95. I. 1196) läßt die Bisulfitverb. des Nitroso- β -naphthols sich in essigsaurer Lsg. auch mit den Tetrazoverbb. des Diphenyls, Ditolyls etc. zu Zwischenprodd. mit einer freien Diazo-gruppe kombinieren, welche durch weitere Kombination mit den gebräuchlichen Oxy- und Amidosulfoß. Baumwolle im alkal. Bade färbende Disazofarbstoffe liefern. Diese haben die wertvolle Eigenschaft, nach dem Nachbehandeln mit gewissen Metallsalzen auf der Faser außerordentlich echte Färbungen zu erzeugen. Die Farbstoffe erzeugen im allgemeinen braune Nuancen. (Patentbl. 19. 109. DRP. 95758. 20/7. 97.)

Bleichen, Appretieren, Färben, Zeugdruck. Carl Pieper, Berlin, Breitbleichverfahren für vegetabilische Gewebe mittels Laugenverdampfung. Die Gewebe werden mit einer alkalischen Lsg. benetzt und zur Konzentrierung der Lauge über erhitzte Metallflächen geführt, bei Bedarf wiederholt (bis über 18 mal) unter Benutzung von stets frischer Lauge, und zwar so lange, bis die Zers. der zu entfernenden Verunreinigungen stattgefunden hat. (Patentbl. 19. 55. DRP. 94492. 18/6. 96.)

Paul Doane, Aglie, Italien, Verfahren zur Herstellung von Moiréglanz auf Geweben durch Mercerisieren. Das Gewebe, welches durch Druck oder Weben mit gleichgerichteten, möglichst gleich breiten Streifen von verschiedener Färbung versehen sein muß, wird vor dem Mercerisieren mit einer farblosen oder gefärbten Reserve in Streifen von gleicher Breite in der Weise bedruckt, daß das Gewebe vor

dem Durchgang durch die Druckwalzen nach links und rechts verschoben wird, um ein unregelmäßiges Verziehen der Reservestreifen zu erzielen, welches das Moiré-muster bedingt. (Patentbl. 19. 40. DRP. 95 482. 19/2. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zum Chlorieren von Wolle. Man läßt auf die lufttrockene oder feuchte Wolle, welche sich in einem mit Bleiblech ausgeschlagenen Behälter befindet, Chlorgas in einer solchen Menge, daß auf 1 kg Wolle 5—25 l Chlorgas entfallen, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang einwirken. Hierdurch erhält die Wolle dieselben Eigenschaften wie bisher durch Behandeln mit angesäuerten Chlorkalklagg., nämlich erhöhte Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe aller Art, Erhöhung der Transparenz der Faser, des Glanzes und Griffes, das Vermögen, durch Nachbehandlung mit Seifenlagg. und SS. seidenartiges Aussehen und krachenden Griff zu erhalten, den Verlust der Walk- und Filzfähigkeit, ohne jedoch wie bei dem üblichen Verf., einen gelben Farbton anzunehmen. Im Gegensatz zu dem neuen Verf. wird die Wolle beim Behandeln mit Chlorgas im Überschusse nach den Beobachtungen von KNECHT und MILNER (J. Soc. Chem. Ind. 1892. 131) in eine weißliche, leimartige Substanz umgewandelt und so zerstört. (Patentbl. 19. 105. DRP. 95 719. 19/2. 97.)

Jean u. Anton Fuchs, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung imitierter Ledersachen. Ein Bindfaden wird um eine dem herzustellenden Gegenstand entsprechend gestaltete Einlage geflochten und mit Anilinfarbe gefärbt; darauf wird der umflochtene Gegenstand auf heißen Marmorplatten erwärmt und mit diesen gebügelt, wodurch er einen dem Leder ähnlichen Glanz erhält. (Patentbl. 19. 72. DRP. 95 608. 23/2. 97.)

Curt Maue, Seidenberg, O.-L., Stückfärbemaschine mit kreisender Flotte. (Patentbl. 19. 55. DRP. 95 235. 14/4. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung echter Gerbstoff-Antimonlacke basischer Polyazofarbstoffe und Safranin-azofarbstoffe auf der vegetabilischen Faser. Solche basische Polyazofarbstoffe, welche als eine Komponente eine aromatische Ammoniumbase, Amidobenzylamin oder dessen Derivate enthalten, lassen sich auf der vegetabilischen Faser dadurch echt ausfärben, daß man sie zuerst in einem Bade, welches das Aufziehen begünstigende Salze, wie Kochsalz oder Glaubersalz, und gleichzeitig Antimonsalze enthält, auffärbt und hierauf die angefärbte Faser in demselben Bade mit Gerbstoffen nachbehandelt oder aber die mit den Farbstoffen angefärbte Faser in denselben oder in getrennten Bädern mit Gerbstoffen und Antimonsalzen nachbehandelt. Wie die basischen Polyazofarbstoffe verhalten sich solche basischen Monoazofarbstoffe, welche sich von Diazosafraninen ableiten. Als Beispiele werden angeführt: 1. ein Rot mit Hilfe des Farbstoffes aus diazotiertem m-Amidotrimethylphenylammonium, m-Toluidin und β -Naphthol, 2. ein Dunkelblau mittels des Farbstoffes aus Diazosafranin und β -Naphthol und m-Toluylen-diamin, und 3. ein Grün mittels des Farbstoffes aus Diazodiäthylsafranin und Dimethylanilin und des Disazofarbstoffes aus m-Amidotrimethylphenylammonium, o-Chlor-m-toluidin und Äthylphenylpyrazolon. (Patentbl. 19. 104. DRP. 95 718. 1/10. 96.)

H. Ilgen, Crimmitschau, Flottenleitung für Färbvorrichtungen u. dgl. mit durch einen Druckgas-Flottenheber in Umlauf gesetzter Flotte. In die Leitung ist ein Rückschlagventil eingeschaltet, das bei der Umschaltung der Steuerung infolge eines Schlusses einen Rückstoß auf die kreisende Flotte ausübt, durch den das auf dem Siebboden des Materialbehälters ruhende Arbeitsgut gelockert und der Siebboden gereinigt wird. (Patentbl. 19. 88. DRP. 95 357. 1/8. 96.)

Viktor Gernhardt, Iwanowo-Wosnessensk, Verfahren zur Befestigung substantiver Azofarbstoffe im Zeugdruck. Leim wird durch Thonerdeverbb., wie Natriumaluminat, erst beim Trocknen und Dämpfen unl. Dieser Umstand gestattet die Anwendung des Leimes zu Druckfarben in der Weise, daß man Leimlag. mit Natriumaluminat und substantiven Azofarbstoffen, sowie Zusätzen, wie Traganthlag. und Türkischrotöl, zu einer Druckfarbe mischt. Der Druck mit derselben soll wasch- und seifenecht sein. (Patentbl. 19. 105. DRP. 95 826. 3/1. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zum Weiß- und Buntlätzen von Nitrantlinrot und anderen unlöslichen Azofarbstoffen.

Das Verf. besteht darin, daß man Ätzfarben, welche Lösungsmittel für den zu ätzen-
den unlösl. Azofarbstoff und Zinnoxidalsalze als Reduktionsmittel enthalten, aufdruckt
und die Ätze in üblicher Weise durch Dämpfen zur Wirkung bringt. Als Lösungs-
mittel dienen: Glyceride flüchtiger und nicht flüchtiger SS., z. B. Acetine, Chlor-
hydrine, Tartarine, Tartracetine, schwer flüchtige AA. (z. B. Amylalkohol, Glycerin),
organische SS., z. B. Lävulins., Diäthylweins., und Ester organischer SS., z. B. Läu-
linsäureester, Citronensäuretriäthylester. Der Zusatz von Glycerin zu Zinkstaub-
Bisulfittätze für lösl. Farbstoffe wird als bekannt vorausgesetzt (vergl. Färberzeitung
94/95. 249.). (Patentbl. 19. 105. DRP. 95 827. 5/4. 96.)

Gärungsgewerbe. Karl Prinz, Löwenstein, Schloß Langenzell b. Heidel-
berg i. Baden, *Zentrifugalapparat zur kontinuierlichen Saftgewinnung aus Trauben*.
(Patentbl. 19. 159. DRP. 95 798. 14/1. 97.)

Adolf Henzi, Basel, *Rahmen zum Bewegen von Fässern beim Pichen und Ent-
pichen*. (Patentbl. 19. 123. DRP. 95 619. 28/2. 97.)

Zucker, Stärke. Ludwig Wulff, Schwerin i. M., *Verfahren und Apparat
zur Gewinnung großer, gut ausgebildeter Krystalle aus Lösungen, insbesondere Kandis*.
Das neue Krystallisationsverfahren besteht darin, daß man durch Krystalle, welche
sich in dünner Schicht in schaukelnder oder drehender Bewegung befinden, quer zur
Schichthöhe eine Lag. der Krystallsubstanz langsam hindurchfließen läßt, welche
Lag. bei der jeweiligen Eintrittstemperatur gesättigt ist und sich auf ihrem
Wege durch die Krystalle allmählich abkühlt. Zur Ausführung des Verf. eignet sich
eine wagerecht oder schwach geneigt gelagerte Rinne oder Röhre, welche quer zur
Längsrichtung in drehende oder schaukelnde Bewegung versetzt wird, z. B. indem sie
an einer durch ein Excenter hin und her (oscillierend) bewegten Welle aufgehängt
wird. Die aus der Rinne abfließende Lag. wird mittels einer Pumpe zu einem Löse-
apparat geführt, in welchem sie angewärmt und durch Auflösen von Krystallsubstanz
wieder auf den ursprünglichen Sättigungsgrad gebracht wird, u. fließt dann wieder durch
die Rinne, bewegt sich also fortwährend im Kreislauf. Die Rinne wird mit weichem
Material wie Gummi oder Asbest ausgefüttert, weil sonst schon durch die harte
Wandung eine Beschädigung der Krystalle in der schaukelnden Rinne stattfinden
kann. Man kann mit Hilfe des neuen App. nicht nur Kandis, sondern auch weiche Sub-
stanzen wie Fuchsin und Borax, und spröde Substanzen wie Alaun, Kupfervitriol u.
Citronens. in großen, einschlußfreien Krystallindividuen von schönster Ausbildung
im Großbetriebe erzielen. (Patentbl. 19. 158. DRP. 95 183. 29/11. 96.)

Siemens & Halake, Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren der Behandlung
von Kartoffelstärke mit Chlor in der Wärme*. Man behandelt die Stärke in Form von
Stärkemilch in einem mit Rührwerk versehenen Gefäße bei etwa 45° mit Chlor oder
Chlorwasser, wodurch bewirkt wird, daß die Stärke ganz geruchlos wird und auch
beim Verkothen mit Schwefelsäure auf Stärkezucker keinen widerlichen dextrinartigen
Geruch mehr zeigt. Dies mag auf einer Veränderung von ungesättigten KW-stoff-
Gruppen in dem in der Stärke in Spuren enthaltenen äth. Öl durch das Chlor be-
ruhen. (Patentbl. 19. 142. DRP. 95 765. 6/7. 95.)

Franz Nowak, Roswadze, O.-S., *Selbstthätige Reinigungsvorrichtung für stehende
Verdampfapparate*. Im oberen Teil des Verdampfers sind Ketten, die in die Siede-
röhren hineinhängen, derartig befestigt, daß eine gewisse vertikale Bewegung gestattet
ist, indem sie z. B. an Wagebalken hängen. Auf diese Weise wird durch die bei
der Verdampfung stattfindende Bewegung der Ketten ein Reinhalten der Siederöhren
und außerdem ein Brechen etwa mitgerissener Saftströme erreicht. (Patentbl. 19.
158. DRP. 95 766. 1/6. 97.)

Photographie. Jolles, Lilienfeld & Co., Wien, *Photographische Papiere und
Platten, hergestellt mit alkohollöslichen Eiweißkörpern der Getreidesamen*. Als Träger
der lichtempfindlichen Schicht werden alkohollösliche Eiweißkörper der Getreide-
samen, wie Fibrine, Mucedin, Gliadin etc., entweder allein oder in Mischung mit
anderen Stoffen verwendet. So hergestellte Emulsionen sollen sich durch große
Empfindlichkeit und Haltbarkeit auszeichnen, auch in den Bädern nicht verquellen
und kein Rollen der damit versehenen Papiere verursachen. (Patentbl. 19. 138. DRP.
95 662. 21/4. 97.)

Allgemeine und physikalische Chemie.

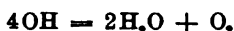
L. Glaser, Studien über elektrolytische Zersetzung wässeriger Lösungen. (Forta. von S. 546.) Einfluß der Konzentration des Elektrolyten. Der Theorie nach soll eine Gaskette mit konz. Elektrolyten einen höheren Wert haben, als eine solche mit einem verdünnten. Versa. mit Kalilsgg. verschiedener Konzentration bestätigten dies. Die Differenz der Werte für verschieden konz. Lsgg. läßt sich aus den Dampfdrucken berechnen. Ein Vers. mit 10n-NaOH einerseits und n-NaOH andererseits ergab nur eine annähernde Übereinstimmung mit der berechneten Differenz. — Versuche mit anderen Lösungsmitteln. Versa. mit A., Ä., Aceton, Milchs., Chlf., Amylalkohol, Bzl., Toluol, Glycerin, Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln. — Das Wasserstoffsuperoxyd und die HO-Kette. Zusatz geringer Mengen von H_2O_2 zu einem sauren Elektrolyten beschleunigt die Einstellung der Kette, erhöht sogar bisweilen den normalen Wert derselben, größere Mengen H_2O_2 drücken jedoch den Wert stark herab. Offenbar handelt es sich um eine sekundäre Wirkung an der Wasserstoffelektrode.

Die im ersten Teile mitgeteilten Messungen bestätigen den schon von SMALE bewiesenen Satz, daß die Wasserbildung in der Gaskette ein reversibler Vorgang ist.

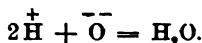
II. Teil. Die Zersetzung des Wassers. Für den Zersetzungspunkt von angesäuertem W. ist bisher übereinstimmend ungefähr 1,67 Volt gefunden worden. Vf. zeigt, daß ein bei 1,08 Volt, dem Werte der Gaskette, liegender Zersetzungspunkt bisher übersehen worden ist, weil er weniger scharf zu Tage tritt. Dieses Erkenntnis ist das Resultat einer genauen Durchforschung der Vorgänge bei der Wasserelektrolyse von 0 bis 1,67 Volt. Ohne auf die Versuchsanordnung einzugehen, sei nur mitgeteilt, daß die Messungen des Vf.'s den Beginn einer rapiden Erhöhung der Stromintensität bei 1,07—1,08 Volt, d. h. bei dem Wert der elektromotorischen Kraft der Gaskette, erkennen lassen. Allerdings ist diese Erhöhung unvergleichlich viel geringer, als die bei 1,67 Volt zu beobachtende. Es bestätigt sich also auch auf diesem Wege, daß B. und Zers. des W. ein reversibler Vorgang ist. Neben dem Punkt 1,08 Volt wurde noch eine Erhöhung bei ca. 0,5 Volt beobachtet, deren Bedeutung weiter unten erläutert wird. — Um die Vorgänge an den beiden Elektroden studieren zu können, wurde die eine derselben unpolarisierbar gemacht, dadurch, daß man sie im Vergleich zu der anderen sehr groß wählte. Diese große, mit Sauerstoff beladene Elektrode — eine Platinblech von 20 qcm Oberfläche — nennt Vf. „Arbeitselektrode“, die andere — ein Platindraht von 4,7 qmm Oberfläche — „Versuchselektrode“. — Die Versuchselektrode ist Kathode. Elektrolyt n- H_2SO_4 . Der Zersetzungspunkt tritt auch hier deutlich hervor. Die Ablesungen wurden nach verschiedenen Zeitabschnitten gemacht; doch erwies sich die Zeitdauer des Stromdurchganges auf den Zersetzungspunkt ohne Einfluß. Mit besonderer Schärfe trat der Zersetzungspunkt hervor in einer Versuchreihe, bei welcher als Arbeitselektrode ein mit Bleisuperoxydüberzug versehenes Bleiblech diente, so zwar, daß dieselbe nach jeder Messung mit der als Normalelektrode dienenden außerhalb

halb der Stromlinien angeordneten Platinelektrode verglichen wurde, um auf diese Weise eine Kontrolle der Konstanz der Arbeitselektrode gegenüber der Lag. zu haben. — Ferner ergab sich, daß der Zersetzungswert nahezu konstant ist für verschiedene Konzentrationen, und daß mit zunehmender Temperatur die Zersetzungsspannung abnimmt. Bei Anwendung von Basen (KOH, NaOH) tritt der Zersetzungspunkt längst nicht so scharf hervor, wie bei SS., was sich aus der weit geringeren Anzahl der in den Basen vorhandenen H-Ionen erklärt. Äußerlich dokumentiert sich dies darin, daß bei Anwendung von Schwefels. eine Wasserstoffentw. an der Kathode nicht weit oberhalb der Zersetzungsspannung dem Auge sichtbar wird, während eine solche bei der Elektrolyse starker Basen erst bei viel höherer Spannung auftritt. „Um den Zersetzungspunkt eines Ions scharf zu erhalten, muß dasselbe in dem zu untersuchenden Elektrolyten in relativ großer Menge vorhanden sein“. (Z. f. Elektrochemie 4. 373—79. 20/2. Göttingen. Elektrochem. Inst. d. Univ.) MEYER.

L. Glaser, *Studien über die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen* (siehe vorstehendes Ref.). Die Versuchselektrode ist Anode. Aus diesen Verss. in Zusammenhang mit den früheren ergibt sich eine sehr interessante Beleuchtung des ganzen Vorganges der Wasserzersetzung. Abgesehen von dem bei 1,08 liegenden Intensitätssprunge hat sich stets ein solcher bei 0,5—0,6 Volt liegender gezeigt. Dieser Zersetzungspunkt tritt nun bei den Verss., bei welchen die Versuchselektrode Anode ist, sowohl bei SS., als mit besonders hervorragender Deutlichkeit bei Basen auf. Genaue Messungen ergaben diesen Punkt zu 0,59 Volt. Es ist hieraus mit Berücksichtigung der am Ende des vorstehenden Referates wiedergegebenen Regel zu schließen, daß sich bei diesem Punkte ein Anion abscheidet, welches den sauren u. den basischen Elektrolyten gemeinsam ist, u. welches in den Basen in weit größerer Menge vorhanden ist. Es ist dies das Hydroxylion. Nachdem dasselbe seine negative Ladung an die Anode abgegeben hat, zers. es sich nach der Gleichung:



in W. und Sauerstoff, den man dann an der Anode entweichen sieht. Zur Abscheidung des Sauerstoffs sind also 0,59 Volt erforderlich, zu der des Wasserstoffs 1,08 Volt. Diese Werte geben addiert den anfangs erwähnten, von anderen Forschern längst beobachteten, für SS. und Basen gemeinsamen Zersetzungspunkt 1,67 Volt. — Vf. führt fernerhin aus, daß, da schon bei 1,08 Volt eine sichtbare Wasserstoffentw. beobachtet wurde, sich demgemäß auch Anionen an der Anode abgeschieden haben müssen, und daß man zur Erklärung dieses Vorganges die Abscheidung doppelt geladener Sauerstoffionen annehmen muß. Man kann demnach von einem doppelten Zersetzungspunkte des W. sprechen (1,08 u. 1,67 Volt). Analog geht in der Gaskette der Sauerstoff durch Vermittelung des Platinschwarzes als doppelt geladenes O-Ion in Lag.; infolgedessen zeigt sich die elektromotorische Kraft der Gaskette zu 1,8 Volt:



III. Teil. Die Zers. der gel. Stoffe. Vf. weist zunächst nach, daß stets ebensoviel Zersetzungspunkte zu konstatieren sind, als Ionengattungen vorhanden sind. Verd. H_2SO_4 hat als Kationen nur Wasserstoffionen; es wird sich deshalb an der Kathode nur der Punkt 1,08 Volt bemerkbar machen, was durch die Resultate der Messungen bestätigt wird. — Verfolgt man die Vorgänge an der Anode oberhalb des Zersetzungspunktes 0,59, so sieht man bei 0,9 Volt Sauerstoffentw. einsetzen und beobachtet zugleich einen starken Sprung. Dieser muß der Abscheidung der SO_4 -Ionen zugerechnet werden, was durch einen Vers. mit Magnesiumsulfatlg. bestätigt wurde. Auch hier trat der charakterist. Sprung annähernd bei 0,9 Volt (bei 0,87) auf. Es bleibt nun noch das Ion HSO_4 übrig, dessen Abscheidungspunkt nur in einer

konzentrierteren H_2SO_4 -Lsg. sich mit Sicherheit feststellen läßt, da in verdünnteren Schwefels. zu wenig HSO_4^- -Ionen im Vergleich zu den SO_4^{2-} -Ionen enthalten sind. Es wurde so ein scharfer Sprung bei 1,57 Volt gefunden. Man kann danach jedem Ion seinen Platz anweisen, welcher den Punkt bedeutet, an welchem die Gegenkraft des Ions durch die elektromotorische Kraft überwunden wird, nämlich:

$$\begin{aligned}\overline{\text{O}} &= 1,08 \text{ Volt,} \\ \overline{\text{OH}} &= 1,67 \text{ „ } (1,08 + 0,59), \\ \overline{\text{SO}_4} &= 1,95 \text{ „ } (1,08 + 0,87), \\ \overline{\text{HSO}_4} &= 2,65 \text{ „ } (1,08 + 1,57).\end{aligned}$$

Hieraus wird auch ersichtlich, warum das Polarisationsmaximum verd. H_2SO_4 bei ungefähr 2,7 Volt liegt. — Vf. weist zum Schluss auf die große Bedeutung hin, welche die hier befolgte Methode für die weitere Forschung u. auch für die elektrochemische Technik gewinnen kann. (Z. f. Elektrochemie 4. 397—402. 5/3. Göttingen. Elektrochem. Inst. d. Univ.)

MEYER.

L. Tchúgaoff, Untersuchungen über optische Aktivität. (I. Mitteilung.) I. Nachdem die Hypothese von GUYE, daß das Drehungsvermögen einer aktiven Substanz ihrem Asymmetriegrade proportional sei, sich als nicht stichhaltig erwiesen hat, hat Vf. versucht, auf experimentellem Wege neue Beiträge für den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Drehungsvermögen zu bringen. Er kritisiert die Verwendung des spezifischen Drehungsvermögens $[\alpha]_D$ für derartige Rechnungen, da sich dies nicht auf vergleichbare Massen bezieht, und verwendet statt dessen das molekulare Drehungsvermögen, $[M]_D = M \cdot [\alpha]_D$.

II. Zur Prüfung der Veränderung der Molekularrotation beim Eintritt verschiedener Substituenten stelle Vf. zuerst die homologe Reihe der Säureester des *Menthols* dar, und zwar durch Einwirkung der Säurechloride auf den A. und Fraktionierung der Ester im Vakuum; das Formiat wurde erhalten durch Kochen des Menthols mit krystallisierbarer Ameisensäure. unter Zusatz von wenig Schwefelsäure.

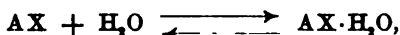
Ester des Menthols.

	$[\alpha]_D^{20}$ Grade	$[M]_D$	D^{20}_4	Kp_{15} (i. D.)
Menthol	—50,0	— 78,0	—	—
Ameisensäureester	—79,52	—146,3	0,9359	98°
Essigsäureester	—79,42	— 157,3	0,9185	108°
Propionsäureester	—75,51	—160,2	0,9184	118°
n-Buttersäureester	—69,52	—156,9	0,9114	129°
n-Valeriansäureester . . .	—65,55	—157,3	0,9074	141°
n-Caprinsäureester	—62,07	—157,7	0,9033	153°
n-Heptylsäureester	—58,85	—157,7	0,9006	165°
n-Caprylsäureester	—55,25	—155,8	0,8977	175°

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die Molekularrotation in dieser homologen Reihe ziemlich bald einen Grenzwert erreicht und dann fast konstant bleibt. Das Mittel von $[M]_D$ für Essigsäure- bis Caprylsäureester ist 157,8. Vf. hat die Molekularrotationen aus den in der Litteratur für $[\alpha]_D$ angegebenen Zahlen berechnet, soweit sich vollständig strenge homologe Reihen finden, u. beobachtet, daß sie meist einem Maximum zustreben u. dann ziemlich konstant bleiben. So vor allem in der Reihe der Fettsäureester des aktiven Amylalkohols (siehe: GUYE und CHAVANNE, C. r. d. l'Acad. des sciences 119. 906). Für andere Reihen ist das Beobachtungsmaterial noch nicht vollständig genug; man kann daher bei manchen scheinbaren Ausnahmen

annehmen, daß der Grenzwert für die Molekularrotation noch nicht erreicht ist. Die Schwankungen von $[M]_D$ sind besonders groß bei denjenigen Reihen, in denen ein Wechsel des Vorzeichens von $[\alpha]_D$ auftritt, und am größten gerade in der Nähe des Umwandlungspunktes. Das Glied, von dem das Auftreten der Konstante beginnt, hängt in erster Linie von der Beschaffenheit des ursprünglichen aktiven Komplexes ab. (Wird fortgesetzt.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 360—68. 14/3. [18/2.] Moskau. Chem. Lab. d. bakteriolog. Inst.) RASSOW.

A. Jakowkin, *Über die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Größe der Affinität des gelösten Körpers zum Lösungsmittel*. Eine vom Vf. entwickelte chemische Theorie der Legg. basiert auf der bereits von MENDELEJEV (Unterss. über wss. Legg. nach deren spez. Gewichten. Petersburg 1887) ausgeführten Annahme der Association zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel:



deren unmittelbares Resultat der osmotische Druck ist. In der Associationsgleichung:

$$K\alpha[a' - (H - \alpha)] = W - \alpha$$

(W -Menge des Lösungsmittels [speziell H_2O], α -Menge des durch die gelöste Substanz nicht gebundenen, demnach $M - \alpha$ - die des „aktiven“ Lösungsmittels, a' -Konzentration der gel. Substanz, K -Associationskonstante), gleichbedeutend mit:

$$K\alpha(a - 1 + x) = 1 - x \dots\dots\dots \left(\text{wo } x = \frac{\alpha}{W}, a = \frac{a'}{W} \right),$$

kann man für verdünnte Legg. $KW = K\alpha$ annehmen; der Fehler ist $< \frac{\alpha^2}{K\alpha}$; z. B.

bei Molekularkonzentration $M = 0,01$ ist derselbe $< 0,1\%$; bei $M = 0,1 < 1\%$; bei $M = 0,2 < 2\%$ u. s. f. — Nach NERNST (Zeitschr. f. physik. Chem. 11. 347) ist

$$\frac{\Delta - \delta}{\Delta} = 1 - x, \text{ und da:}$$

$$P = (1 - x) \frac{SRT}{M}$$

(P — osmotischer Druck, M — Molekulargröße des Lösungsmittels S — Spez. Gew der Leg.), und die Molekularkonzentration a zu dem Gasdrucke g in demselben Verhältnisse steht, wie $P : (1 - x)$, so ist:

$$P = \frac{g}{1 + \frac{1}{K \cdot W}}$$

Da KW (Affinitätsgröße) immer positiv ist, so ist der osmotische Druck stets geringer als der Gasdruck, jedoch nähern sich beide Größen einander sehr schnell:

$$KW: \quad 1; \quad 3; \quad 5; \quad 7; \quad 10; \quad 20; \quad 50; \quad 100; \quad 1000; \quad \infty$$

$$\frac{P}{g}: \quad 0,50; \quad 0,75; \quad 0,83; \quad 0,875; \quad 0,91; \quad 0,95; \quad 0,98; \quad 0,99; \quad 0,999; \quad 1,-$$

Wenn $KW > 50$, so kann es nach beobachtetem osmotischen Drucke nicht mehr bestimmt werden, da dieses bei einer Annäherung von 10% für K — eine Genauigkeit der Ablesung für P von $0,18\%$ und darunter erfordert. Man kann in solchen Fällen W durch Zusatz eines dritten Lösungsmittels beliebig vergrößern. Hierauf beziehen sich Unterss. Vfs. über die Verteilung von Haloiden zwischen zwei Medien in Ggw. von Metallhaloïden (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28. 842) Vf. nimmt an, daß bei Zus. von W . zu dem System: Haloid — Haloidmetall, sich K

um ein sehr geringes, jedenfalls jedoch — in minus verändert. Die l. c. angeführten Größen (KClBr , — 30, NaClJ , — 40, KBrJ , — 200, KBr , — 300, KJ , — 8000) sind daher als Minima anzusehen. Im allgemeinen schwankt KW in sehr weiten Grenzen, und zwar hauptsächlich durch K ; es dürfte in Legg. von Kolloiden u. a. die geringe Depression nicht nur durch die Größe des Moleküls, sondern auch durch die geringe Affinität der Verb. zu dem Lösungsmittel bedingt sein. W ist verhältnismäßig geringeren Schwankungen unterworfen. — Vff. betont die Notwendigkeit einer Theorie, die nicht die Identität von Gas- und osmotischem Druck, sondern deren Verschiedenheit prinzipiell voraussetzt. (Vergl. S. TANATAR. Zur Theorie A. JAKOWKIN's Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 466ff. — C. 98. I. 491.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 649—56. Petersburg.) PINKUS.

Arthur A. Noyes u. E. Harold Woodworth, *Untersuchung über die Löslichkeitstheorie drei-ioniger Salze*. Im Gegensatz zu den zwei-ionigen Salzen, ist die Löslichkeit drei-ioniger Salze in Ggw. anderer Salze noch wenig untersucht. Die Theorie dieser Verhältnisse ist nur teilweise durch Experimente bestätigt worden, da letztere manchmal, wohl infolge von Doppelsalzbildung, abweichende Ergebnisse lieferten. Vff. untersuchen nun die Löslichkeit von Bleijodid in reinem W., sowie in Legg. von Kaliumjodid und Bleinitrat von verschiedener Stärke. Das Bleijodid ist wegen seiner Schwerlöslichkeit geeignet für diese Vers., weil in so verd. Legg. die Neigung zur B. von Doppelsalzen sehr gering, und die gegenseitige Beeinflussung der Dissociation kaum merklich ist. Die Löslichkeit wurde durch die Bestimmung der Leitfähigkeit der gesättigten Legg. gemessen, von der die Leitfähigkeit des W., bezw. der verwendeten Salzlsgg. abgezogen wurde. Diese Methode hat den Vorzug, Kenntnis von der Konzentration der Ionen zu geben, so daß die Dissociationswerte vernachlässigt werden können. Die Verss. zeigen, daß die Löslichkeit in Kaliumjodidlgg., wie in denen von Bleinitrat, weit geringer ist, als die Löslichkeit in reinem W., ferner, daß die durch äquivalente Mengen der beiden Salze bewirkte Verminderung ganz verschieden ist.

Nach dem Gesetz der Massenwirkung soll für eine gesättigte Leg. eines drei-ionigen Salzes das Prod. aus der Konzentration des zweiwertigen und dem Quadrat der Konzentration des einwertigen Ions konstant sein, gleichgültig was für andere Salze gegenwärtig sind, d. h.

$$Pb \times (I)^2 = a \text{ konst.}$$

wenn das chemische Symbol die Konzentration der betreffenden Ionen bedeutet. Ist m_0 die Löslichkeit des Bleijodids in W., m seine Löslichkeit in einer Leg. von Kaliumjodid oder Bleinitrat, deren Konzentration n ist (alles in Äquivalenten ausgedrückt), und a_0 , a und a_1 die bezüglichen Dissociationswerte, so muß sein, bei Ggw. von Bleinitrat:

$$(ma + na_1) m^2 a^2 = m_0^2 a_0^2$$

und bei Ggw. von Kaliumjodid:

$$ma (ma + na_1)^2 = m_0^2 a_0^2.$$

Aus diesen Gleichungen berechnen Vff. die Werte für ma (Konzentration der Bleijodidionen) und vergleichen dieselben mit den gefundenen Werten. Es ergibt sich eine zwar nicht vollkommene, aber ausreichende Übereinstimmung. Die Löslichkeit des Bleijodids wird also sowohl durch Kaliumjodid, als durch Bleinitrat so beeinflusst, daß das Prod. aus der Konzentration der Bleionen und dem Quadrat der Konzentration der Jodionen konstant bleibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 194—201. März. [Januar.] Massachusetts. Institute of Technology.) POESNER.

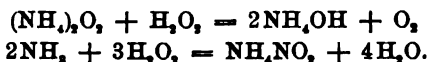
Anorganische Chemie.

Albert Colson, *Über die Ursachen der gegenseitigen Ersetzung von zwei Säuren*. Vf. beobachtet die Einw. von H_2S auf Silberphosphat, Ag_3PO_4 , u. Silberpyrophosphat, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, und zeigt, daß diese Einw. bei niedriger Temperatur gar nicht oder doch nur langsam fortschreitet. — Wenn man ein Metallchlorid mit einer fixen S. behandelt, so entwickelt sich HCl ; im Gegensatz hierzu wird H_2S von reinen und trockenen Metallsalzen absorbiert. Die erstere Rk. ist endothermisch, die letztere stark exothermisch; gleichwohl fördert in beiden Fällen eine Erhöhung der Temperatur u. verlangsamt eine Erniedrigung derselben die Rk. Demnach wäre die Temperatur der Hauptfaktor der studierten chemischen Reaktionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 831—33. [14/3.*].) FROMM.

P. Melikoff und **L. Pissarjewski**, *Ammoniumhyperoxyd* (vgl. S. 656). Wird eine gesättigte äth. Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd und NH_3 auf -40° abgekühlt, so erhält man eine krystalline M., welche durch Waschen mit gekühltem Ä. u. Aufstreichen auf Thonplatten, die auf -40° abgekühlt sind, gereinigt wird. Das so bereitete *wasserfreie Ammoniumhyperoxyd* entspricht der beständigsten Form $(\text{NH}_4)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$, verliert aber schon bei -40° NH_3 , krystallisiert in Würfeln, zers. sich bei gewöhnlicher Temperatur in Ammoniumhydroxyd u. Sauerstoff:



u. zers. sich endlich in wss. Lsg. in Ammoniumhydroxyd u. Sauerstoff unter gleichzeitiger B. von Ammoniumnitrit:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 446—49. 14/3. [28/2.] Odessa. Univ.)

FROMM.

L. M. Dennis u. **C. H. Benedict**, *Über die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure*. (Mit *krystallographischen Bemerkungen von A. C. Gill*.) Die Vff. beschreiben folgende Salze der Stickstoffwasserstoffs. *Lithiumtrinitrid*, $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Durch Neutralisation von Lithiumhydroxyd mit Stickstoffwasserstoffs. und freiwilliges Verdunsten der Lsg. erhalten. Farblose, glänzende Nadeln. (Wahrscheinlich hexagonal, optisch negativ, von starker Doppelbrechung) sll. in W., hygroskopisch, l. in A. Bei gelindem Erhitzen verlieren sie das Krystallwasser, bei starkem Erhitzen zerfallen sie ziemlich heftig. *Natriumtrinitrid*, NaN_3 . Analog erhalten. Klare, farblose Krystalle (hexagonal, optisch einaxig und positiv. Sehr starke Doppelbrechung). Das Salz ist ziemlich beständig gegen Erhitzen; in wss. Lsg. zersetzt es sich allmählich. *Kaliumtrinitrid*, KN_3 . Schöne, luftbeständige Krystalle. (Tetragonal, optisch einaxig u. negativ. Sehr starke Doppelbrechung.) Die Krystalle zersetzen sich erst bei ziemlich hoher Temperatur, die wss. Lsg. dagegen schon beim Abdampfen auf dem Wasserbad. Wl. in A. u. aus wss. Lsgg. durch denselben gefällt. *Rubidiumtrinitrid*, RbN_3 . Feine Nadeln. (Tetragonal. Doppelbrechung negativ, aber viel schwächer als beim Kaliumsalz), sll. in W., wl. in A. *Cäsiumtrinitrid*, CsN_3 . Klare, farblose Nadeln. (Tetragonal. Einaxig und negativ. Doppelbrechung noch schwächer als beim Rubidiumsalz.) Sll. in W., fast unl. in A. Die wss. Lsg. zersetzt sich beim Abdampfen. *Calciumtrinitrid*, CaN_3 . Durch Lösen von Calciumoxyd in verd. Lsg. der S. und Abdampfen über Schwefels. Kleine Krystallnadeln in kugelförmigen Aggregaten. (Orthorhombisch?) Das Salz explodiert heftig beim Erhitzen. *Strontiumtrinitrid*, SrN_3 . Analog erhalten und äußerlich dem vorigen gleichend. In W. leichter l. als das Calciumsalz, schwerer l. als das Bariumsalz. *Bariumtrinitrid*, $\text{BaN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Glänzende Nadeln, welche beim Aufbewahren ihren Glanz verlieren. (Triklin. Sechseckige Prismen. Doppelbrechung außerordentlich hoch.) Explodiert beim Erhitzen. Sowohl die Krystalle, als die Legg. der Nitride der alkalischen Erden zersetzen sich allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bezüglich der Krystallmessungen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 225—32. März. [20/1.] Cornell University.)

POSSNER.

Gin u. Leleux, *Über die Dissociation der Barium- u. Mangancarbide*. Ebenso wie MOISSAN (vgl. S. 494) haben Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 236) schon früher beobachtet, daß Calciumcarbid bei höheren Temperaturen des elektrischen Ofens zersetzt wird. Diese Beobachtung ist auch auf die Carbide des Bariums und Mangans auszudehnen, welche selbst nicht flüchtig sind, sich aber bei höheren Temperaturen zersetzen. Die Dissociationstemperatur ist niedriger wie die Temperatur, bei welcher der Kohlenstoff flüchtig wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 749 bis 750. [7/3.*].)

FROMM.

P. Lebeau, *Darstellung des Berylliums durch Elektrolyse*. WARREN behauptet, Beryllium durch Elektrolyse des Bromürs erhalten zu haben, muß indessen ein unreines Bromür verwendet haben, da nach Vf. die Halogenverbb. des Berylliums den Strom nicht leiten. Das Fluorid des Berylliums kann aus diesem Grunde selbst nicht zur Elektrolyse verwendet werden, wohl aber die Doppelfluoride des Berylliums und der Alkalien. Vf. verwendet bei starkem Strom $\text{BeF} \cdot 2\text{NaF}$, welches bei 350° schm., bei schwachem Strom $\text{BeF} \cdot \text{NaF}$, welches bei schwacher Rotglut schm. Man bereitet diese Salze entweder nach der Vorschrift von MARIIGNAC oder durch Lösen der berechneten Mengen von Berylliumhydrat u. Soda in HF u. Eindampfen der Lsg. Die im Platintiegel geschm. M. kann in Glasgefäßen aufbewahrt werden. Man elektrolysiert im Nickeltiegel, welcher als negativer Pol dient, bei schwacher Rotglut, indem man ein Stäbchen Graphitkohle als positiven Pol verwendet, und erhält so unregelmäßige Krystalle des weißen, sehr glänzenden Berylliummetalls, welches durch sd. W. isoliert wird. Elektrolysiert man im Kohlentiegel als negativem Pol unter Verwendung von geschm. Metallen, so kann man Berylliumlegierungen erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 744—46. [7/3.] Genf. Physik. Univ.-Lab.)

FROMM.

G. Urbain, *Über eine neue Methode der Fraktionierung der Yttererden*. Aus den Yttriumsulfaten u. Bariumäthylsulfat erhält man die prachtvoll in hexagonalen Prismen krystallisierenden Ytteräthylsulfate, welche Vf. fraktioniert aus W. oder A. krystallisieren läßt. Die einzelnen Fraktionen werden spektroskopisch untersucht. Mit der ersten Fraktion scheidet sich, wenn vorhanden, das Didym ab. Im übrigen krystallisieren die Yttererden nach der folgenden Reihenfolge: Yttrium, Terbium, Holmium, Dysprosium, Erbium, Ytterbium. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 835 bis 838. [14/3.*] Lab. von M. FRIEDEL.)

FROMM.

P. Schützenberger und O. Boudouard, *Über die im Monazitsand enthaltenen Yttererden*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 227—36. 236—44; C. 97. I. 17. 794.) HESSE.

Blondel, *Verbindungen der Chromsäure mit der Titansäure*. Eine konz. Chromsäurelösung vermag Titansäure zu lösen; unter besonders günstigen Bedingungen, die von der Konzentration, der Darst. der Titans. und der Temperatur abhängen, löst ein Äquivalent Chroms. ein Äquivalent Titans. Beim Verdünnen der Legg. fallen Ndd., die mit zunehmender Verdünnung immer reicher an TiO_2 sind; Erwärmung steigert diese Zers. Es lieferte eine konz. Lsg. von 1 Tl. TiO_2 in 4 Tln. CrO_3 :

1. beim Verdünnen mit 8 Tln. W. von 50° oder 6 Tln. W. von 100° eine Verbindung $3\text{TiO}_2 \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

2. mit 25 Teilen kaltem W. oder 8 Tln. W. von 100° eine Verbindung $2\text{TiO}_2 \cdot \text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. mit 50 Teilen kaltem W. oder 12 Tln. W. von 100° eine *Verbindung* $3\text{TiO}_2 \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

In Form eines Ammoniumsalzes kann man eine chromsäurereichere Verb. isolieren. Die oben erwähnte konz. Lsg. giebt auf Zusatz von 1 Äquivalent NH_3 zuerst eine Fällung der Verb. 2., und die Mutterlauge scheidet im Vakuum hexagonale Prismen eines *Salzes* $\text{TiO}_2 \cdot 3\text{CrO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 218. 20/3. [23/2.]) RASSOW.

Ch. Zettel, Über ein neues Chromsilicid. In einem feuerfesten Tiegel werden 140 g Kupfer u. 140 g Aluminium zum Schm. im PERROT'schen Ofen erhitzt, dann werden 200 g vorher geglühtes Chromoxyd zugegeben, mit einem feuerfesten Rührer gut durchgerührt, so stark als möglich $\frac{1}{2}$ Stde. lang erhitzt, endlich eine kleine Menge Aluminium zugesetzt, wobei die Temperatur auf Weißglut steigt, und dann die Schmelze ausgegossen. Der Metallbarren von Cu, Al und Cr, welcher entsteht, enthält einen wohlkrystallisierten Körper, welcher durch Königsw. von den Metallen befreit werden kann u. das neue *Chromsilicid*, SiCr_3 , darstellt. Das Silicid hat sein Silicium aus den Wänden des feuerfesten Tiegels und aus dem feuerfesten Rührer erhalten. Das Chromsilicid bildet ein graues, krystallines Pulver, D^{20}_4 5,6, ritzt Glas, aber nicht Quarz, ist beständig gegen alle SS. mit Ausnahme von HF, wird bei Rotglut von Br u. Chlor leicht, von Schwefel nicht, von chloressaurem Kali schwer angegriffen, von schm. KOH schwer, von schm. Salpeter und Soda rasch zersetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 833—35. [14/3.*]) FROMM.

Fanny R. M. Hitchcock, Einleitende Notiz über die Reduktion von Metalloxyden bei hohen Temperaturen. Vf. findet, daß Wolframoxyd und Molybdänoxyd bei der Reduktion im Wasserstoffatom Stickstoff abgeben. Im Spektrum des Gases konnte Argon oder Helium nicht nachgewiesen werden, doch war die Dichte des Gases für Stickstoff anormal, u. zwar teils höher, teils niedriger, je nach der Höhe der angewandten Temperatur. Auch andere Metalloxyde, z. B. Eisenoxyd, das aus Klavierdraht durch das Oxalat dargestellt wurde, geben Stickstoff in merkbaren Mengen ab. Hieraus erklären sich die zu niedrigen Werte für die auf diese Weise bestimmten Atomgewichte. Vf. kündigt genauere Mitteilungen über diesen Gegenstand an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 232—33. März. [22/1.]) POSNER.

Organische Chemie.

Berthelot, Chemische Einwirkungen, welche durch die dunkle elektrische Entladung ausgeübt werden. Die Aldehyde und Stickstoff. Seine früheren Arbeiten (S. 775) fortsetzend, berichtet Vf. über die Einw. der elektrischen Entladung auf Gemenge von Stickstoff mit *Acetaldehyd, Propylaldehyd, Aceton, Dimethylmethylal, Aldol, Paraldehyd, Trioxymethylen, Formaldehyd, Campher, Benzaldehyd, Benzoin, Zimmtaldehyd, Salicylaldehyd, Furfurol, Chinon, Glucose, Cellulose* u. Humussubstanz. Aus seinen Verss., welche einzeln eingehend beschrieben werden, zieht Vf. folgende Schlusfolgerungen: 1. Alle untersuchten Aldehyde binden N unter B. von Kondensationsprodd. Es entstehen Amine oder Amide von der Reihe der Ammoniakderivate der Aldehyde, insbesondere Glyoxaline, Glykosine und wenig H enthaltende Polyamine. 2. Bei der Bindung des N tritt ein geringerer Wasserstoffverlust ein, als bei den KW-stoffen und den entsprechenden AA., z. B. bei Acetaldehyd ca. $\frac{1}{2}$ Atom, bei Propylaldehyd und Aceton weniger als 1 Atom, bei den Polymeren (Aldol, Paraldehyd) sehr wenig. Die Aldehyde der Benzolreihe und der Campher entwickeln keinen oder nur Spuren Wasserstoff. Bei den Aldehydäthern wächst die Menge des entwickelten H, zweifellos infolge der Ggw. der Alkylreste im Molekül.

3. Bezüglich der Beziehungen zwischen isomeren Verbb. zeigen die Aldehyde interessante Vergleiche. Primärer und sekundärer Propylaldehyd (Aceton) binden ähnliche Mengen N. Aceton immerhin etwas mehr als Propylaldehyd. Bei den polymeren Verbb. konnte wegen der Nichtflüchtigkeit die Grenze der Reaktion nicht erreicht werden. Indessen findet eine bedeutende Verminderung der Fixierung des N statt. Vf. vergleicht bezüglich des Fixierungsvermögens eingehender noch die Aldehyde mit den isomeren AA. und SS.

4. Die Beziehungen des gebundenen N zur Formel der fixierenden Aldehyde sind folgende: 1 Mol. Acetaldehyd bindet etwas weniger als 1 Atom N, während 1 Mol. des primären Propylaldehyds u. Aceton dreimal soviel binden. Eine analoge Ungleichheit wurde zwischen Methan und Äthylen- und Propylkw-stoffen, zwischen Methylalkohol und den höheren Homologen beobachtet. Man kann daraus schließen, daß der Acetaldehyd sich wie ein Methanderivat verhält, vielleicht weil er vor der Bindung des N in Methan und Kohlenoxyd zerfällt. — Vergleicht man die Aldehyde mit ihren Polymeren und Kondensationsprodd., so ergibt sich, daß die Menge des von einem Mol. gebundenen N im selben Maße, wie das Mol. kondensiert ist, abnimmt. Die Kohlehydrate binden daher so wenig N, und noch weniger die Huminsubstanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 671—80. [7/3.]) HESSE.

Berthelot, Chemische Einwirkungen der dunklen elektrischen Entladung. Organische Säuren und Stickstoff. Bei der Einw. der elektrischen Entladung auf Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Ameisensäuremethylester, Essigsäuremethylester, Crotonsäure, Benzoesäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, o-Phthalsäure, Camphersäure, kryst. Glykolsäure, flüssige Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, o-, m- und p-Oxybenzoesäure, Pyruvinsäure, Lävulinsäure, Dehydracetsäure, Acetessigester, Olivenöl in Ggw. von Stickstoff erhielt Vf. folgende Resultate: 1. Im allgemeinen binden die organischen SS. ebenso wie die AA., Aldehyde und KW-stoffe Stickstoff. 2. Bei den SS. findet bei dieser Rk. keine oder nur sehr geringe Wasserstoffentw. statt. Der im Mol. vorhandene O bindet den H, wie es auch bereits in ähnlicher Weise bei den Aldehyden beobachtet wurde. 3. Ein Mol. Säure bindet ca. $1\frac{1}{2}$ Atome N. Diese Bestimmung wurde bei der Essigs. und Propions. gemacht, bei den höheren Säuren wurde die Grenze nicht bestimmt. Die Bindung des N erfolgt in zwei getrennten Rkk. Das eine Atom wird nur von der Kohlenstoffverbindung fixiert, während der Überschuss mit dem gleichzeitig entstehenden H_2O Ammoniumnitrit bildet. Die Ameisens. verhält sich abweichend. Da sie vor der Bindung des N zers. wird, so findet die Fixierung des N nur langsam und infolge einer sekundären Rk. statt. — Die verschiedenen ein- u. zweibasischen SS. fixieren den Stickstoff mit ungleicher Geschwindigkeit, welche von der Konstitution und der physikalischen Beschaffenheit der S. abhängig ist. Die Fumarsäure allein zeigte während der Dauer des Vers. keine merkliche Absorption.

4. Im allgemeinen bleibt der O ganz oder fast ganz gebunden in den festen u. flüssigen Reaktionsprodd. (manchmal als H_2O). CO und CO₂ entstehen daher nicht oder fast nicht. Ameisens., Maleins. und Pyruvins. machen eine Ausnahme, indem sie beträchtliche Mengen CO entwickeln. Glykolsäure entwickelt CO₂. — 5. Die Ameisenester absorbieren im Gegensatz zur Ameisensäure eine beträchtliche Menge N unter Entw. von CO und CO₂. Ebenso verhält sich der Essigsäuremethylester.

6. Bezüglich des Vergleichs der isomeren Körper ist besonders auffallend der Unterschied der Malein- und Fumarsäure. Erstere absorbiert N, letztere nicht. Auch die drei Oxybenzoes. verhalten sich verschieden. Salicylaldehyd u. Benzoes. reagieren gleichfalls verschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 681—91. [7/3.])

Berthelot, Bemerkungen über die chemische Einwirkung der elektrischen Entladung auf flüssige dielektrische Verbindungen. Zur Fortsetzung seiner Verss. über

die Einw. der elektrischen Entladung auf gemischte, aus Gasen und Fll. bestehende Systeme hat Vf. auch die Einw. der elektrischen Entladung auf organische Fll., welche Leiter der Elektrizität sind und als dielektrische Verbb. reagieren, studiert. Es wurde vermieden, daß Funken in der Fl. selbst entstehen konnten. Die Fl. nahm den ringförmigen Raum zwischen den konzentrischen Röhren des Apparates ein, die Elektrizität wurde mittels flüssiger Leiter (verd. H_2SO_4) auf die entgegengesetzten, den ringförmigen Raum begrenzenden Wände geleitet. Unter diesen Bedingungen geht nur eine geringe Menge Elektrizität durch die Fl. Die Vers. erstreckten sich auf Terpentinöl, absoluten A. u. Olivenöl. Bei dem *Terpentinöl*, welches sorgfältig mit KOH getrocknet u. kurz vor dem Vers. rektifiziert wurde, leuchteten die Röhren im Dunkeln, es entwickelte sich kein Gas, u. es entstand auch keine Temperaturerhöhung. Beim Rektifizieren des Terpentinöls nach dem Vers. ergab es sich, daß der größte Teil desselben unverändert geblieben war, 3%, des polymeren *Diterebenthen* waren entstanden. Beim Rektifizieren des nicht der Einw. der Entladung ausgesetzten Terpentinöls entstand durch die Einw. der Wärme allein nur 1%, *Diterebenthen*.

Olivenöl erleidet gleichfalls eine Veränderung, welche durch die B. einer schwärzlichen Schicht auf der Wand des inneren Rohres bewiesen wird. Das entstandene Prod. ist unl. in Ä., in Olivenöl u. in allen Lösungsmitteln, ein Beweis, daß ein polymeres Kondensationsprod. entstanden ist. — Bei der Einw. der Entladung auf absol. *Alkohol* entsteht nach längerer Dauer ein Gas. 10 ccm ergaben in 24 Stdn. 34 ccm Gas, welches aus 30,1 ccm H_2 und aus 3,9 ccm *Äthan* bestand. In der Fl. war Aldehyd und eine geringe Menge eines höheren KW-stoffes nachweisbar. Ca. 1% des zum Vers. angewandten A. war im ganzen umgewandelt worden. Die Einw. der elektrischen Entladung auf organische Fll. bewirkt also auch Polymerisationen und Gasbildung, aber die Rk. ist wegen der geringen Leitfähigkeit und Beweglichkeit der Fll. eine sehr langsame. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 691—94. [7/3.] Hesse

A. Mouneyrat, Einwirkung von Brom auf Acetylentetrabromid in Gegenwart von Aluminiumbromid. Darstellung von Hexabromäthan. Vf. hat untersucht, ob AlBr_3 dem AlCl_3 (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 797; C. 97. II. 797) analog bromierend wirkt. 173 g trockenes Acetylentetrabromid, $\text{CHBr}_2\text{—CHBr}_2$, werden mit 20 g trockenem AlBr_3 auf 90° erhitzt, tropfenweise 160 g trockenes Br zugesetzt u. dann der Kolben auf 105—110° erhitzt. Der feste Kolbeninhalt wird mit Eisw. versetzt, erst mit HBr-haltigem W. und dann mit NaOH gewaschen. Das erhaltene, kryst. *Hexabromäthan*, C_2Br_6 , wird dann aus CS_2 in orthorhombischen Krystallen, welche bei 205° ohne zu schm. sich zers., erhalten. Ausbeute: 60% vom Gewicht des angewandten $\text{CHBr}_2\text{·CHBr}_2$. — *Äthylenbromid*, $\text{CH}_2\text{Br—CH}_2\text{Br}$ giebt, in ähnlicher Weise behandelt, gleichfalls eine reichliche Entw. von HBr, aber die Ausbeute an C_2Br_6 ist gering, da der größte Tl. des Äthylenbromids unter dem Einfluss des AlBr_3 unter B. von Acetylen zerstört wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 177—79. 5/3.)

HESSE

A. Mouneyrat, Einwirkung von Chlor auf Chloroform in Gegenwart von Aluminiumchlorid und von Brom auf Bromoform in Gegenwart von Aluminiumbromid. Beim Einleiten von trockenem Chlor in erhitztes u. mit pulv. AlCl_3 versetztes Chloroform entsteht ebenso wie beim Einleiten von Cl in CHCl_3 ohne AlCl_3 nur eine kleine Menge *Tetrachlorkohlenstoff*. AlCl_3 wirkt also in diesem Falle nicht chlorierend. — Ebenso wirkt AlBr_3 bei der Einw. von Br auf erhitztes (100—110°) *Bromoform* nicht bromierend ein. Der größte Teil des Bromoforms wird zerstört, es entsteht aber nicht *Tetrabromkohlenstoff* CBr_4 . — Läßt man Br auf Chloroform in Ggw. von AlCl_3 einwirken, so wird Bromchloroform CBrCl_3 nicht erhalten. In der Methanreihe wirkt also AlCl_3 nicht chlorierend und AlBr_3 nicht bromierend. Die chlo-

rierende Wirkung des AlCl_3 , und die bromierende Wirkung des AlBr_3 , in der Äthanreihe und in den höheren Reihen hängt, wie Vf. darlegen wird, davon ab, daß diese Körper Äthylenbindungen bilden können. Da in der Methanreihe die B. einer solchen Bindung nicht möglich ist, so erklärt es sich, daß eine chlorierende u. bromierende Einw. des AlCl_3 , bzw. AlBr_3 , in der Methanreihe nicht stattfinden kann. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 179—80. 5/3.) Hesse.

A. Mouneyrat, Einwirkung von Brom auf Pentachloräthan in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Darstellung von Dibromtetrachloräthan. 202,5 g Pentachloräther und 10 g AlCl_3 werden allmählich gemischt und auf 70° erhitzt, wobei eine regelmäßige Entw. von HCl stattfindet. Setzt man nun Br zu, so wird dasselbe ohne B. von HCl absorbiert, bis 180 g Br zugesetzt sind. Das Reaktionsprod. wird mit HCl -haltigem H_2O und dann mit verd. KOH -Lsg. gewaschen. Durch Umkrystallisation aus Bzl. erhält man das *Dibromtetrachloräthan*, $\text{CCl}_2\text{Br}-\text{CCl}_2\text{Br}$, in orthorhombischen Prismen, F. $220-225^\circ$, von campherartigem Geruch. Durch Identifizierung des vorliegenden Prod. mit dem durch Einw. von Br auf $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ entstehenden Bromid wurde festgestellt, daß das Dibromtetrachloräthan die Formel $\text{CCl}_2\text{Br}-\text{CCl}_2\text{Br}$ und nicht $\text{CCl}_2\cdot\text{CClBr}$, besitzt. — Den obigen Thatsachen zufolge muß man annehmen, daß bei der Rk. das AlCl_3 mit dem Pentachloräthan unter Entw. von HCl eine metallorganische Verb. eingeht nach der Gleichung:



und daß aus dieser metallorganischen Verb. das AlCl_3 wieder abgespalten wird und ein Körper mit Äthylenbindung, das Kohlenstoffdichlorid, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, gebildet wird:



Dieses Chlorid addiert dann Br nach der Gleichung:



Das AlCl_3 wirkt also in diesem Falle bromierend, weil es eine Äthylenbindung schafft. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 180—82. 5/3.) Hesse.

A. Mouneyrat, Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Pentachloräthan. Darstellung von Kohlenstoffdichlorid $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$. Wenn die vorstehende Erklärung bezüglich der B. von $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$ richtig ist, so muß durch einfaches Erhitzen von *Pentachloräthan* mit AlCl_3 das Kohlenstoffdichlorid, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, entstehen. 200 g trockenes Pentachloräthan und 10 g trockenes AlCl_3 werden erhitzt, bei 70° beginnt die Entw. von HCl , welche beim Erhitzen bis auf 100° weiter verläuft. Nach dem Waschen mit W. u. KOH erhält man eine farblose, angenehm äth. riechende Fl., welche das *Kohlenstoffdichlorid*, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, Kp. $120-121^\circ$, darstellt. Bei Einw. von Br auf dasselbe entsteht $\text{CCl}_2\text{BrCCl}_2\text{Br}$. Die Ausbeute ist die theoretische. Aus dieser Rk. und aus vielen anderen Rkk., welche Vf. mitteilen wird, geht also hervor, daß bei der Einw. von AlCl_3 *Äthylenverbindungen* entstehen. Durch einfaches Erhitzen des Pentachloräthans im geschlossenen Rohr auf 250° wird nur sehr wenig Kohlenstoffdichlorid erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 182—83. 5/3.) Hesse.

A. Mouneyrat, Einwirkung von Aluminiumbromid auf Äthylenbromid $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$. Beim Erhitzen von 15 g $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ mit 31 g wasserfreiem AlBr_3 auf 100 bis 110° findet eine reichliche Entw. von HBr statt. Leitet man die Reaktionsgase in KOH , so wird das Gas nicht ganz absorbiert, es entsteht *Acetylen*, welches durch Überführung in das Bromid $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ charakterisiert wurde. Das AlBr_3 bildet also auch Äthylenbindungen, seine Einw. geht in diesem Falle weiter bis zur B. von *Acetylen*. — Aus den vorstehenden Vers. ergeben sich einige Schlussfolgerungen bezüglich der *FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthese*. Arbeitet man bei höherer Temperatur, z. B. bei 80° , so werden die meisten gebromten, bzw. gechlorten Verbb. der Fett-

reihe HBr, resp. HCl verlieren. Infolgedessen entstehen auch andere, isomere Verbb., als man darstellen wollte. Arbeitet man dagegen bei niedriger Temperatur, so entstehen die Äthylenbindungen weniger reichlich, u. die Ausbeute an den beabsichtigten Produkten muß grösser werden. So z. B. werden wahrscheinlich Pentachloräthan, $\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$, und Kohlenstoffdichlorid, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, auf Benzol in Ggw. von AlCl_3 in gleicher Weise einwirken. Diese Unters. wird Vf. vornehmen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 183—85. 5/2. Sorbonne. Organ. Lab.) HESSE.

Gabriel Bertrand, *Einwirkung des Sorbosebakteriums auf die mehrwertigen Alkohole*. Vf. hat früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 900; C. 96. I. 1201) ein Bakterium beschrieben, welches Sorbit in Sorbose verwandelt. VINCENT u. DELACHANAL fanden, daß dasselbe Bakterium auch Mannit in Lävulose verwandeln kann. Da in beiden Fällen eine sekundäre Alkoholgruppe in Carbonyl verwandelt wurde, versucht Vf., sein Sorbosebakterium auch auf andere mehrwertige Alkohole einwirken zu lassen. Dabei ergibt sich, daß diese Bakterien auf Glykol, Xylit u. Dulcit nicht wirken, dagegen *Glycerin*, *Erythrit*, *Arabit*, *Volemit* und *Perseit* zu oxydieren vermögen. Vf. versucht diese Auswahl durch die Bakterien auf stereochemische Gründe zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 762—65. [7/3.*] Chem. Lab. des Museums.) FROMM.

Gabriel Bertrand, *Über das Produkt der Oxydation des Glycerins durch das Sorbosebakterium*. Wird das Sorbosebakterium, welches Sorbit zu Sorbose oxydiert, in einer glycerinhaltigen Nährlsg. kultiviert, so erhält man eine Fl., welche Fehling'sche Lsg. reduziert. Die Einw. von Phenylhydrazin auf jene Fl. liefert das bereits bekannte *Glycosazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$, F. 142°. Nach diesem Ergebnis konnte die reduzierende Verb. entweder *Glycerinaldehyd*, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$, oder *Dioxyaceton*, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, sein. Diese Frage wird durch die Einw. von Hydroxylamin auf die reduzierende Verb. entschieden, indem hierbei das von PILORY beschriebene *Oxim des Dioxyacetons*, F. 83—84°, entsteht. Demnach oxydiert also das Sorbosebakterium Glycerin zu Dioxyaceton. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 842 bis 844. [14/3.*] Chem. Lab. d. Museums.) FROMM.

G. Daïn, *Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Bromisobuttersäureester und Furfurol*. (Synthese der α -Dimethyl- β -furyläthylenmilchs.) (Kurzes Ref. C. 97. II. 348.) Die Mischung von 95 g Ester u. 50 g Furfurol wird auf granuliertes Zn tropfen gelassen, der App. mit CO_2 gefüllt und die M. nach zehntägigem Stehen im Dunkeln durch Dest. fraktioniert. *Äthylester* der S. scheidet sich hauptsächlich aus Fraktion Kp. 267—277° in Blättchen aus; sublimiert bei 293—296°, ohne zu schmelzen, zu Nadelchen. — *Salze* der S.: $\text{NaC}_8\text{H}_{11}\text{O}_4$, farblose Kryställchen. — $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2 + 3,5\text{H}_2\text{O}$, körnige Kryställchen. — Ba-Salz, hygroskopisch; ll. in A. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 666—71. Lab. d. Univ. St. Wladimir.) PINKUS.

G. Daïn, *Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Monobromisovaleriansäureester auf Benzaldehyd*. (Kurzes Referat vergl. 97. II. 349.) Das Gemisch von 51 g Aldehyd u. 105 g des Säureesters wurden unter Kühlen auf granuliertes Zn tropfen gelassen. Nach viertägigem Stehen wird die M. mit verd. H_2SO_4 versetzt u. der als ein Öl aufschwimmende Ester der entstandenen α -Isopropyl- β -phenyläthylenmilchsäure mit Barytw. verseift. Die S. krystallisiert aus Lg.-Bzl. in dünnen Nadeln, F. 106 bis 107°, ll. in Ä., A., Essigester u. Essige., l. in W., swl. in Lg. und Bzl.; Löslichkeit in 100 Tln. W. bei 18° — 4,79, bei 100° — 4,83; flüchtig mit Wasserdämpfen. *Salze*: $\text{Ca}(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4)_2$, weiße Krystalle. — $\text{NaC}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, Warzen. — $\text{AgC}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4$, weiße, amorphe M.; fällt als käsiger Nd., der, in h. W. gelöst, bei Abkühlen nicht ausfällt. — Ba- u. K-Salze sehr hygroskopisch. — *Äthylester der Säure*,

dicke Fl. von ananasartigem Geruch. — Bei Dest. geht nur ein geringer Teil der S. unzers. über (201—210°); die Hauptmenge wird zers. nach dem Schema:

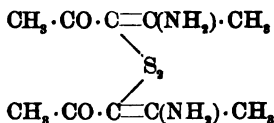


Bei Erhitzen der S. mit H_2SO_4 entstehen neben $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ geringe Mengen *Benzoessäure* (entstanden aus Benzaldehyd) u. *Isovaleriansäure*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 659—66. Lab. d. Univ. St. Wladimir.) PINKUS.

E. Biron, *Die Zersetzung des isobutylschwefelsauren Baryts*, dargestellt nach Würtz, beginnt bei 130°. Die gasförmigen Zersetzungsprodd. wurden in kalt gesättigter HJ-Lsg. aufgefangen und zu $\frac{2}{3}$ aus Isobutylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}_2$, zu $\frac{1}{3}$ aus Pseudobutylen, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, bestehend befunden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 697—98. St. Petersburg.) PINKUS.

E. E. Blaise, *Über die Darstellung und Esterifizierung der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure*. Aus Bromisobuttersäureäthylester und Natriummalonsäureester erhält man dreibasische SS., welche beim Erhitzen durch Abspaltung von CO_2 in *Dimethylbernsteinsäure* und α -Methylglutarsäure übergehen. Will man die B. der letzteren S. vermeiden und eine bessere Ausbeute der ersteren erzielen, so empfiehlt es sich, die Kondensation in Xylollsg., statt in A.-Lsg. vorzunehmen. In der vorliegenden Arbeit werden Bernsteins. und asymmetrische Dimethylbernsteins. auf ihre Esterifizierbarkeit durch sd. 1%ige alkoh. HCl geprüft u. die Mengen der gebildeten sauren u. neutralen Ester in den Reaktionsprodd. durch Titration ermittelt. Durch diese Vers. ergeben sich die folgenden Schlüsse: Auch in der Bernsteins. werden beide Carboxyle nicht gleichzeitig esterifiziert; ist eine Carboxylgruppe esterifiziert, so scheint die zweite weniger leicht esterifizierbar geworden zu sein. Wird das Molekül der S. aber asymmetrisch, so erhalten die beiden sauren Funktionen sehr verschiedene Werte; das tertiäre Carboxyl wird viel schwerer als das primäre esterifiziert. Auf diese Weise kann man nach Vf. bestimmen, ob das Molekül einer substituierten Bernsteins. symmetrisch oder asymmetrisch ist. Im ersteren Falle ist das Verhältnis $\frac{\text{saurer Ester}}{\text{neutraler Ester}}$ kleiner, im letzteren größer als 1. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 753—55. [7/3.*] Lab. f. organ. Chem. d. Faculté des Sciences.) FROMM.

V. Vaillant, *Einwirkung von Ammoniak auf Dithioacetylaceton*. *Dithioacetylaceton* addiert in äth. Lsg. bei Zusatz von alkoh. NH_3 (oder besser beim Einleiten von trockenem NH_3) Ammoniak zu einer krystallinischen, gelben Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4\cdot 2\text{NH}_3$. Diese Verb. ist in trockenem Zustande sehr unbeständig und verliert leicht NH_3 unter Regenerierung des Dithioacetylacetons. Beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen oder bei gelindem Erwärmen spaltet die Verb. W. ab u. liefert neben viel Harz eine kleinkrystallinische, gelbe Verbindung, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$, der, weil sie kein Kupfersalz zu geben vermag, vermutlich die Formel:

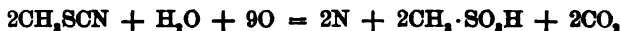


zukommt. Die Verb. ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl.; bräunt sich bei 120°; F. 160° unter Zers. Die Ausbeute ist nicht groß. — Auch Methylamin vermag sich an Dithioacetylaceton zu einer krystallinischen, gelben Verb.

anzulagern. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 246—49. 20/3. [23/2.] Lille. Fac. des sciences. Lab. von BUISINE.) RASSOW.

Oechaner de Coninck, *Über zwei Arten der Zersetzung einiger Sulfoziansäureester*. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Einw. alkal. Hypochloritlsg.

auf Rhodanate. *Methylrhodanat* wird bei schwachem Erwärmen durch Chlorkalkslg. nach der Gleichung:



zu Stickstoff, CO_2 und *Methylsulfosäure* oxydiert. Natriumhypochloritlsg. wirkt ähnlich. *Äthylrhodanat* wird durch Chlorkalkslg. analog zu *Äthylsulfosäure*, Stickstoff und CO_2 oxydiert, durch Natriumhypochlorit dagegen nach der Gleichung:



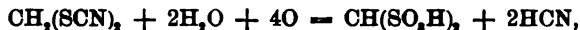
in *Äthylsulfid* und Cyannatrium verwandelt. Ist die Oxydationswirkung des Alkali-hypochlorits erschöpft, so wirkt nur noch das Alkali auf Äthylrhodanat nach der von BRÜNING gegebenen Gleichung:



Amylrhodanat wird durch Hypochlorite nur langsam in *Amylsulfid* und Cyankali verwandelt. *Methylenrhodanat* reagiert mit Chlorkalk nach der Gleichung:



mit Chlorkalk oder Natriumhypochlorit unter anderen Bedingungen nach der zweiten Gleichung:

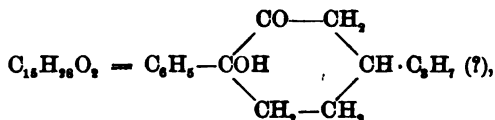


also in beiden Fällen unter B. von *Methylen-disulfosäure*. *Allylsensöl* wird von Hypochloriten nur schwer angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 838—40. [14/3.*])

FROMM.

Arm. Gautier, *Über die Synthese des Xanthins, ausgehend von der Cyanwasserstoffsäure*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 244—46. — C. 98. I. 831.) HESSE.

G. Blanc, *Über einige Umwandlungserscheinungen durch Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur*. Vf. giebt einen Überblick über die Arbeiten von MARKOWSKOFF, bei denen durch Erhitzen mit Jodwasserstoffs. auf über 200° aus Benzolderivaten unter Sprengung des Ringes Ringpentanderivate erhalten wurden, wie dies mit der größeren Beständigkeit des gesättigten Fünferinges durchaus im Einklang steht. Zur Konstitutionsbestimmung eignet sich diese Methode also bei komplizierten Verbindungen nicht sonderlich. So erhielt Vf. aus der Säure:



die BÜCKER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 901; C. 95. II. 893) aus Camphersäureanhydrid und Bzl. durch AlCl_3 darstellte, beim Erhitzen mit 2 Tln. Jodwasserstoffs. (D. 2) ein Gemisch von KW-stoffen, das zu 40—50% aus *Naphtalin* bestand, neben anderen KW-stoffen vom Kp. $225-270^\circ$, die noch nicht untersucht wurden, und wenig Harz. Um diese gute Ausbeute an Naphtalin zu erzielen, muß man successive je 5 Stdn. auf 100° , 150° , 200° und $210-220^\circ$ erhitzen. Die rätselhafte Rk. (Abspaltung von H durch HJ!) beweist von neuem die Fähigkeit der Campherderivate zu abnormen Rkk. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 214—18. 20/3. [23/2.]) RASSOW.

N. Nagornow, *Einwirkung einiger Amine auf die isomeren Nitrobrombenzole*. Die Rk. verläuft:



Das Gemisch wurde im Rohre auf 183° erhitzt. — Das *Dipropylparanitranilin*, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, F. 59° , bildet hellgrüne Krystalle, ll. in A. u. Bzl., swl. in W.,

II. in SS. — Um den Einfluß der Stellung des Br auf diese Rk. zu untersuchen, wurden die drei isomeren Bromnitrobenzole mit Aminen 45 Minuten auf 183° erhitzt. Der Befund ergab an umgesetztem Ausgangsmaterial:

	<i>o</i> -Bromnitrobenzol	<i>m</i> -Bromnitrobenzol	<i>p</i> -Bromnitrobenzol
(C ₆ H ₅) ₃ NH . . .	78,7%	0	54,5
(C ₆ H ₇) ₃ NH . . .	88,8 „	0	21,7
(C ₆ H ₁₁) ₃ NH . . .	82,1 „	0	13,1

In Xylollösung beträgt die Menge an umgesetztem *o*-Nitrobrombenzol gegen (C₆H₅)₃NH — 54,8%, gegen (C₆H₇)₃NH — 46,4%, gegen (C₆H₁₁)₃NH — 36,4%. Wie ersichtlich, verläuft die Rk. in allen Fällen quantitativ nach derselben Richtung. Das in *o*-Stellung befindliche —NO₂ scheint das Br leichter ersetzbar zu machen und es in seinem Verhalten dem in aliphatischen Verbb. befindlichen Br näher zu bringen. So erhält Vf. bei Erhitzen des *o*-Nitrobrombenzols mit Triäthylamin die Ammoniumverb. C₆H₄(NO₂)(C₆H₅)₂NBr in Ausbeute entspr. 31,6% mit AgNO₃ titrierbarem Br. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 699—705. Univ.-Lab. Petersburg.) PINKUS.

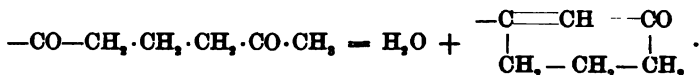
Alfred Biltris, Beitrag zum Studium der Phenochinone und Chinkhydrone. Zweite Mitteilung: Gemischte Phenochinone. (Erste Mitteilung Bull. Acad. roy. Belgique [3] 32. 286.) Läßt man zwei verschiedene Phenole auf dasselbe Chinon einwirken, so kann sich entweder das gemischte Phenochinon oder aber ein Gemisch zweier einfacher Phenochinone bilden. Vf. untersucht in diesem Sinne die Einw. von Phenol und Kresol auf das gewöhnliche Chinon. Da das eine der beiden möglichen einfachen Phenochinone, das Kresochinon, noch nicht genügend untersucht ist, stellt Vf. zunächst folgende beiden Kresochinone dar: *p*-Kresochinon, C₆H₄O₂. 2(C₆H₄ < $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$). Durch Mischen sd. Legg. von 2 Mol. *p*-Kresol und 1 Mol. Chinon in PAe. Das Gemisch färbt sich nach einigen Augenblicken intensiv rot u. scheidet bald rote Krystallnadeln ab. Das angewandte Kresol muß absolut rein sein. Die Verb. wird aus sd. Ä. umkrystallisiert. F. 62°. Sublimiert unverändert, l. in Ä., Bzl. und h. Lg. *o*-Kresochinon, C₆H₄O₂. 2(C₆H₄ < $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$), wird in analoger Weise erhalten. Rote Nadeln vom F. 64°. — *m*-Kresol reagiert nicht mit Chinon. *p*-Kresophenochinon, C₆H₄O₂. (C₆H₅OH)(C₆H₄ < $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$). Man vermischt äquimolekulare Legg. von Chinon, Phenol u. Kresol in Ä. und verdunstet das Lösungsmittel. Rotbraune Nadeln. F. 48°. Zersetzt sich beim Aufbewahren, l. in Bzl., Ä. und h. Lg. Durch Krystallisationsvers. wird bewiesen, daß nicht ein Gemisch zweier einfacher Phenochinone vorliegt. *o*-Kresophenochinon, C₆H₄O₂(C₆H₅OH)(C₆H₄ < $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$), wird in gleicher Weise erhalten. Rotbraune Nadeln. F. 67°. *Thymophenochinon*, C₆H₄O₂(C₆H₅OH)(C₆H₇ < $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$). Man vermischt äquimolekulare Legg. von Chinon, Phenol und Thymol in Ä. und läßt letzteren verdunsten. Man erhält so rote Nadeln, welche sich nach ca. zwei Tagen in kleine schwärzliche Krystalle verwandeln. F. unscharf, gegen 127°. *Phenotoluchinon*, C₆H₄O₂CH₃. 2(C₆H₅OH). Man vermischt die äth. Legg. von 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Toluchinon. Nach dem Verdunsten des Ä. verbleibt ein roter Sirup, der in einer Kältemischung erstarrt. F. 18°. *Phenothymochinon*, CH₃ > C₆H₄O₂. 2(C₆H₅OH). Wird in analoger Weise als ein roter Sirup erhalten, welcher unter 0° erstarrt. Ist vom Thymophenochinon gleicher Zus. völlig verschieden. Ferner untersucht Vf. die Einw. substituierter Hydrochinone auf ein niedrigeres Chinon und findet, daß beim Vermischen lauwarmer, wss. Legg. von Thymohydro-

chinon und gewöhnlichem Chinon augenblicklich *Thymochinon* gebildet und aus-
geschieden wird, während sich in der wss. Mutterlauge gewöhnliches Hydrochinon und
geringe Mengen des gemischten Chinhydrons finden.

Schließlich wird das kryoskopische u. ebullioskopische Verh. einiger Chinhydrone
u. Phenochinone untersucht. Das Ergebnis ist, daß beide Arten von Verbb. in neu-
tralen Lösungsmitteln, auch in gesättigter Lsg. vollkommen gespalten sind und sich
völlig wie additionelle Verbb. verhalten, jedoch läßt sich dies Verhalten auch aus
der von JACKSON u. OEVLAGE aufgestellten Formel erklären, welche diese Verbb.
als eine Art von Hemiacetalen darstellt. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 35. 44—67.
Lab. des Prof. TH. SWARTS.)

POISNER.

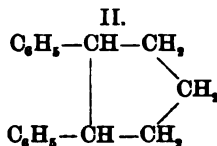
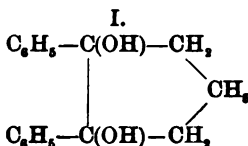
Johannes Wislicenus, *Über Bildung carbocyclischer Verbindungen aus 1,5-
und 1,6-Diketonen durch Überführung in ihre Pinakone*. Die aus theoretischen
Gründen vermutete Annäherung des ersten und fünften Kohlenstoffatoms bei einer
gesättigten und des ersten und sechsten bei einer ungesättigten Kette wird u. a. be-
wiesen durch die Reduktion von 1,5- und 1,6-Diketonen zu Pinakonen mit ring-
förmiger Kette. Dabei muß das Ausgangsmaterial und die Reduktionsmethode so
gewählt sein, daß keine Kondensationen nach Art der Mesityloxydbildung eintreten
können (vgl. die Arbeiten von HAGEMANN und von KNÖVENAGEL):



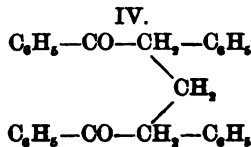
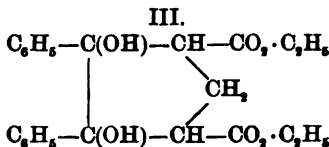
Die Reduktion der 1,5-Diketone von der allgemeinen Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ wurde entweder in wss. A. durch Natriumamalgam unter Neutralisierung
mit CO_2 , oder in wss. äther. Lsg. durch Natrium oder durch Zinkstaub und konz.
Essigsäure bewirkt; dabei wurden niemals doppelt sekundäre AA., sondern immer
cyklische Pinakone erhalten.

A. Pusch, Reduktion der *Diphenacylessigsäure* (siehe Ber. Dtsch. chem. Ges.
28. 2102; C. 95. II. 775).

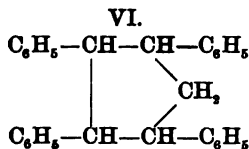
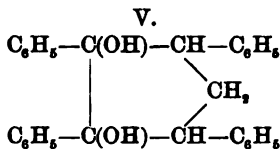
Carl Kuhn, *α - α' -Dibenzoylglutarsäureester*, $\text{CH}_2\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$, aus
Natriumbenzoylessigester mit Methyljodür oder aus Benzoylessigester und Form-
aldehyd durch Diäthylamin dargestellt, liefert bei der Verseifung *γ -Benzoylbutter-
säure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 127,5°, u. *1,3-Dibenzoylpropan*, $\text{CH}_2:(\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, glänzende Nadelchen, F. 67,5°. Dieses giebt mit Natrium in wss. äther.
Lsg. ein zäh-ölförmiges *Pinakon* (I.), das durch HJ zu *1,2-Diphenylpentamethen* (II.)
reduziert wird; F. 108°; ll. in Ä., fast unl. in A.



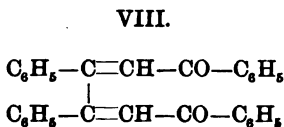
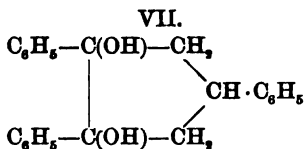
Der Dibenzoylglutarester selbst wird durch Natriumamalgam zu einer *Lakton-
säure* durch Zn und Eg. zu einem *Pinakonester* (III.) reduziert.



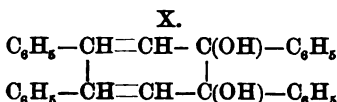
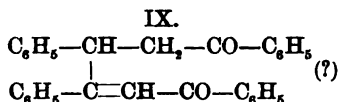
H. Carpenter, *Dibenzoyldiphenylpropan* (IV.) aus Desoxybenzoin mit Formaldehyd; schöne, sechseckige Tafeln, F. 146°. Wird durch Natriumamalgam in wss. A. unter CO₂-Einleiten reduziert zu einem cyklischen *Pinakon*, C₂₀H₁₆O₂ (V.), das in zwei Modifikationen existiert, 1. Nadeln, F. 138°, ll. in A., 2. F. 239–240°, fast unl. in A. Das ll. Pinakon geht durch HJ und Phosphor über in *Tetraphenylpentamethen*, C₂₀H₁₆ (VI.), F. 81°.



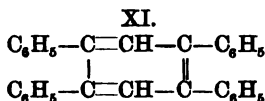
F. Newman, *Benzaldiacetophenon*, C₆H₅·CH : (CH₂·CO·C₆H₅), (F. 85°), wird durch Zink und Eg. reduziert zu einem *Pinakon*, C₂₂H₁₈O₂ (VII.).



Adolf Lehmann, Benzil kondensiert sich unter Vermittelung von alkoh. Natronlsg. mit Acetophenon zu *2,3-Diphenyl-1,4-dibenzoylkrotonen*, C₃₀H₂₂O₂ (VIII.), feine, gelbe Nadeln, F. 191–192°; l. in 250 Tln. sd. A. u. in 4000 Tln. k. A. Giebt ein *Dioxim* vom F. 246° und addiert vier Atome Brom. Bei der Reduktion entstehen stets reichlich Harze, daneben ein *Diketon*, C₃₀H₂₄O₂ (IX.), F. 220–222°, und ein damit isomeres *Pinakon*, C₃₀H₂₄O₂ (X.), flache, farblose Prismen, F. 170–171°.



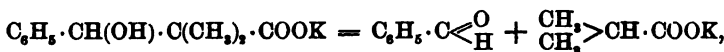
Reagiert nicht mit Hydroxylamin; wird durch SS., auch durch HJ zum größten Teile in eine *Verbindung* C₃₀H₂₂O, gelbe Prismen, F. 180–181°, verwandelt; daneben entsteht durch HJ ein *Kohlenwasserstoff* C₃₀H₂₂. — Das *Diketon*, F. 220–222°, giebt bei der Jodwasserstoffreduktion neben demselben KW-stoff C₃₀H₂₂, zwei krystallinische *Oxyde*, C₃₀H₂₄O, F. 194–195°, unl. in Ä., und C₃₀H₂₆O, F. 110–111°, ll. in Ä. Es liefert ferner, mit POCl₃ erwärmt, bis zu 40% der Theorie des *Kohlenwasserstoffs* C₃₀H₂₂ = *1,2,4,5-Tetraphenylbenzol* (XI.). Farblose Nadeln, F. 278°; swl. in Ä. u. A.

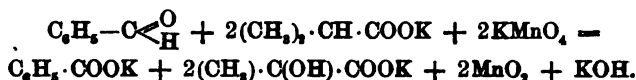


Ähnliche Verss. sind im Gange. (Ber. der k. sächs. Ges. der Wiss. 1897. 469 bis 474. 25/10. 1897.)

RASSOW.

G. Dain, *Oxydation der Phenylloxypivalinsäure*. Die 2%ig. Lsg. von 3 g KMnO₄ wurde in kleinen Mengen in eine 2%ig. Lsg. von 5,4 g des Kalisalzes der S. zufließen gelassen (Zimmertemperatur). Die Rk. verläuft wie folgt:





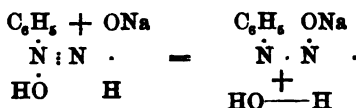
(Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 656—59. Chem. Lab. der Univ. St. Wladimir.)
PINKUS.

G. Massol, *Thermische Untersuchung über die Stärke der drei Oxybenzoesäuren. Einfluss des Phenolhydroxyls.* Bei den Bestimmungen der Neutralisationswärme der drei Oxybenzoesä. durch BERTHELOT u. WERNER (Ann. chim. Phys. [6] 7. 146 ff.; C. 86. 268) fällt es auf, dass die Neutralisationswärme der Salicyls. (13,48 Cal.) geringer als die der m- und p-Oxybenzoesä. (22,05 und 22,194 Cal.) ist. Vf. hat schon früher (Ann. Chim. Phys. [7] 1. 177; C. 94. I. 406) nach seiner Methode, die störende thermische Nebenwirkungen wie elektrolytische oder hydrolytische Dissociation dadurch ausschließt, dass die Rk. auf den trockenen Zustand berechnet wird, die starke Zunahme der Acidität durch Eintritt eines Hydroxyls beim Vergleich der Benzoesä. mit der Salicyls. festgestellt; die Bestimmungen der Neutralisationswärme der m- u. p-Oxybenzoesä. mit NaOH (17,77 und 17,79 Cal. auf den trockenen Zustand umgerechnet), ergaben eine erheblich geringere Zahl wie bei der Salicyls. (19,15 Cal.) Dieser Abfall der Acidität mit der räumlichen Entfernung der Phenolhydroxylgruppen steht im Einklang mit den bei den Phthalss. u. den Nitrobenzoesä. gewonnenen Resultaten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 249—50. 20/3. [23/2.])
RASSOW.

G. Massol, *Bildungswärme des m- und p-oxybenzoesäuren-Natriums.* Vf. hat die Lösungswärme der neutralen Natriumsalze der m- und p-Oxybenzoesä. bestimmt (+ 0,26 und + 0,32 Cal.) und daraus unter Zuhilfenahme der durch BERTHELOT u. WERNER bestimmten Neutralisationswärme und der Lösungswärme der freien SS. die Bildungswärmen der Salze auf den trockenen Zustand berechnet (s. das vorst. Ref.) (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 250—51. 20/3. [23/2.])
RASSOW.

Kling, *Über die Einwirkung von Titanchlorid TiCl₄ auf einige organische Verbindungen.* Bei der Behandlung von reinem Anilin mit Stannichlorid erhielt GIBARD und PABST neben geringen Mengen von Violanilin und Mauvanilin große Mengen Fuchsin. Vf. erhielt bei der Einw. von TiCl₄ in der Kälte auf eine Lsg. von reinem Anilin in Chlf. oder Bzl. nur *Fuchsin*, welches beim Calcinieren beträchtliche Mengen TiO₂ hinterließ. Beim Erhitzen von Anilin mit TiCl₄ auf 200—220° entsteht *Violanilin*. Vf. nimmt an, dass das in der Kälte entstehende Fuchsin ein zentrales Ti-Atom enthält, in der Hitze unbeständig ist und sich zu Violanilin zersetzt. — Bei der Einw. von TiCl₄ auf Anisol findet in der Kälte eine langsame, beim Erhitzen auf 200° (Rohr) eine schnelle Entw. von CH₃Cl statt, u. als Reaktionsprod. entsteht das *Phenylorthotitanat* von LEWY (Inaug.-Dissert. Paris 1891). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 190. 5/3.)
HESSE.

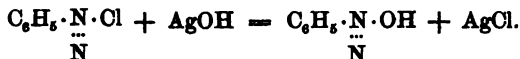
A. Hantzsch, *Über Diazoniumhydrat in wässriger Lösung.* Dem Diazoniumhydrat erteilt Vf. die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ wegen der Ähnlichkeit, die seine Salze mit den Salzen von Kalium oder Ammonium zeigen. Da das Diazoniumhydrat demnach eine starke Base sein muss, so kann es gegen andere Basen nicht die Rolle einer S. spielen, und Vf. nimmt daher an, dass die normalen Diazotate sich von der Syndiazotformel ableiten und nach der folgenden Gleichung entstehen:



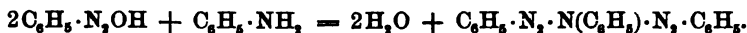
Die Vers., Diazoniumhydratlagg. durch Einw. von Ag_2O herzustellen, hatten bei den Halogenphenyldiazoniumchloriden keinen Erfolg, indem hier sofort Silberazotat gefällt wurde:



Werden dagegen andere Diazoniumsalze, so das einfache Phenyldiazoniumchlorid, verwendet, so kann man die Rk. bei der ersten Phase festhalten:



Man erhält eine *Diazoniumhydratlösung* am besten durch Schütteln von 0,7 g Diazoniumchlorid in 50 ccm W. von 0° mit 0,8 g feuchtem, frischem Silberoxyd. Die Diazoniumhydratlagg. ist farblos, stark alkal., kann (am besten mit Methylorange als Indikator) scharf titriert werden, kann auch aus Diazoniumsulfat und Ätzbaryt bereitet werden, zers. sich bei gewöhnlicher Temperatur unter B. von viel „Diazoharz“ neben Phenol, wird durch Tierkohle und GATTERMANN'sches Kupferpulver sofort völlig zers. und kuppelt mit Phenolen unter B. von Azofarbstoffen. Mit Anilin bildet Diazoniumhydrat *Bisdiazobenzolanilid* vom Explosionspunkt 80—81°:



Mit NH_3 entsteht wohl analog Bisdiazoamidobenzol, welches sich aber alsbald wieder zers. Durch Phenylhydrazin wird Diazoniumhydrat unter Gasentw. u. Harzbildung zers. Zinkstaub, auch SO_2 , führen Diazoniumhydrat in Phenylhydrazin über. Andere Diazoniumhydrate sind analog dargestellt worden, aber meist leichter zers., so das *Pseudocumoldiazoniumhydrat* u. das *Naphtalindiazoniumhydrat*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 340—48. 14/3. [18/2.*].)

FROMM.

M. Siegfried, Über Urocaninsäure. Im Harn eines mit tellursaurem Natron injizierten Hundes fand sich ein krystallinisches Sediment, welches aus h. W. in prachtvollen, irisierenden Prismen krystallisierte und sich als die früher von JAFFÉ beschriebene Urocaninsäure erwies. Die Ausscheidung scheint jedoch in keinem Zusammenhange mit der Injektion zu stehen, da keines der anderen ebenso behandelten Tiere die erwähnte S. lieferte. Mit dem vorhandenen Material wurden zur Aufklärung der Konstitution folgende Derivate dargestellt:

Urocaninsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4$. Der F. wurde bis zu 229°, also höher als JAFFÉ angiebt (212—213°), gefunden u. differiert mit der Schnelligkeit des Erhitzens. Zers. sich schon bei 185° langsam in Urocanin, W. und Kohlens. Löslichkeit: 100 ccm gesättigter Lsg. enthalten

bei 17,4°	18,7°	50°	63°
0,15 g	0,16 g	0,77 g	0,96 g.

Bariumsalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Die S. wird in Barytw. gel., der über-schüssige Baryt mit CO_2 ausgefällt, das Filtrat eingengt und mit A. versetzt. Das Salz krystallisiert in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus u. enthält 8 Mol. W., von denen 6 über Schwefels. oder bei 100°, 2 bei 150° entweichen. Mit Eg. giebt Urocanins. eine lose Verb. in feinen Nadeln, die jedoch schon beim Waschen mit Ä. die Essigs. wieder abgeben und reine Urocanins. hinterlassen.

Urocanin, welches sich beim Erhitzen der Urocanins. bildet, fand Vf. übereinstimmend mit JAFFÉ als amorphe Base. Es giebt in alkoh. Lsg. ein helles, pulveriges Sulfat, welches ll. in W. ist; es giebt die Rkk. der Xanthinkörper; mit ammoniakal. Silberlsg., mit Kupfersulfat u. Natriumbisulfat, sowie mit alkal. Kupferlsg. u. Hydroxylamin entstehen amorphe Nds.

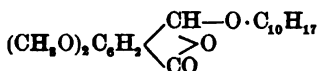
Bromurorocaninsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}$. Zu einer Lsg. von 4 g Urocanins. in Essigs.

werden 3 g Brom, gelöst in Eg., gegeben. Der Nd. wird mit Eg., darauf mit Ä. gewaschen. Hellbraunes Pulver, ll. unter Zers. in W. und A., unl. in Ä., Essigäther, Chlf. u. Bzl. Mit W. entsteht ein Bromhydrat, welches beim Behandeln mit Silberoxyd Urocanins. liefert u. l. in W. ist, sowie ein weißer, flockiger Nd. Die beiden Prodd. sind identisch mit den bei folgendem Vorgang erhaltenen Verbb. Suspensiert man Urocanins. in W. u. giebt etwa die doppelte Menge Brom hinzu, so verschwindet die Farbe des letzteren, u. es scheidet sich ein in W. unl. Körper ab. Derselbe ist ll. in A., Eg. u. Ä.-A., unl. in Ä., Chlf., Bzl. u. PAe. Läßt sich durch Eingießen seiner essigs. Lsg. in W. reinigen, F. 125—133°. Er stellt eine *Verbindung* $C_7H_5Br_2N_4$ dar, die nach ihren Rkk. zu den Purinkörpern zu gehören scheint u. als gebromtes Urocanidin bezeichnet wird. Beim zweitägigen Behandeln in essigs. Lsg. mit Zinkstaub entsteht daraus ein bromfreier Körper, der mit Phosphorwolframs. einen körnigen Nd. giebt. Durch Ausäthern des Filtrates von vorstehend beschriebener Verb. erhält man eine geringe Menge vierseitiger Prismen, die unl. in Chlf., Bzl. u. PAe., ll. in A. u. Ä. sind und eine *Verbindung* $C_7H_5Br_2N_4O_4$ darstellen, welche durch Oxydation der Urocanins. entstanden sein muß. Verss., Urocanins. im Menschenharn aufzufinden, hatten ein negatives Resultat. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 399—409. 12/3. [8/1.] Leipzig. Chem. Lab. d. physiol. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Duyk, *Über eine Verbindung einiger Terpene mit Alkalisalicylaten*. Beim Schütteln einer Na-Salicylatlsg. mit einem Terpen entsteht eine krystallinische Substanz, welche beim Lösen in W. oder bei längerem Erhitzen auf 100° in ihre Komponenten zerlegt wird. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 35. 15. 20/5. [11/4.* 1897].) HESSE.

Ernst Erdmann, *Über einige Ester und einen krystallisierten Pseudoester des Rhodinols*. Die Ester des Rhodinols (Geraniols) mit den SS. der Fettreihe sind fl. Die folgenden Ester wurden vom Vf. durch Einw. des Säurechlorids auf Rhodinol in Ggw. von wasserfreien Pyriden dargestellt: *Rhodinolbutyrat*, Kp_{15} . 142—143°. — *Rhodinolisobutyrtat*, Kp_{15} . 135—137°. — *Rhodinolisovalerianat*, Kp_{15} . 135—138°. — *Rhodinolpalmitat*, dickfl., fast geruchloses Öl, Kp_{15} . 280°. — Beim Eintragen des Säurechlorids in das abgekühlte Gemisch von Rhodinol mit Pyridin entsteht zuerst ein Additionsprod. des Säurechlorids mit dem Pyridin in Form einer weißen, kryst. M. Erwärmt man dann, so findet die Umsetzung unter B. des Esters und von Pyridinchlorhydrat statt. Die niederen Fettsäureester entstehen bei einstündigem Kochen auf dem Wasserbade. Zur Darst. des Palmitats ist eine etwas höhere Temperatur (130—140°) nötig. — *Opiansäurerhodinolester* (wahrscheinlich nebenstehende Formel):



wird durch Erhitzen von 20 g Opians. mit 20 g Rhodinol bis auf 130—135° (20—30 Minuten) u. Eintragen der erkalteten Schmelze in 100 ccm 5%iger Sodalslg. dargestellt und

aus Lg. und A. umkrystallisiert, weiße Primen (aus Lg.), feine Nadeln (aus A.), F. 48,5°, sl. in Ä. u. Bzl. und in gleichen Teilen h. A., wl. in Lg. Beim Verseifen des Esters mit alkoh. KOH entsteht reines *Rhodinol*, Kp_{10} . 110,5—111°. Die frühere (J. pr. Chem. 56. 3; C. 97. II. 706) Angabe, Kp_{15} . 110,5—111°, ist ein Druckfehler. Der Ester wird beim Kochen mit W. nur langsam zers., er kann daher durch Dest. mit Wasserdampf von KW-stoffen etc. befreit werden. Bei längerem Erhitzen für sich auf 90° nimmt der Ester an Gewicht ab, und gehen die Krystalle in ein nicht erstarrendes Öl über. Bei zu langem Erhitzen der Schmelze von Opians. u. Rhodinol erhält man daher geringere Ausbeute. Dieser Opiansäure- ψ -ester ist zur Abscheidung geringer Mengen Rhodinol aus äth. Ölen weniger, als zur Darst. von reinem Rhodinol geeignet. — *Linatool* giebt gleichfalls mit Opians. einen Ester, welcher aber nicht krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 356—60. 14/3. [12/2.] Halle. Privatlab. des Vf.'s.)

HESSE.

G. Bouchardat und J. Lafont, Über die synthetischen Isoborneole und ihre Identität mit den Fenchylalkoholen. Isoborneol oder *d*-Fenchylalkohol entsteht nach Vff. synthetisch aus l. Terpentin durch SS. und krystallisiert aus den zwischen 197 u. 201° destillierenden Fraktionen. *d*-Fenchylalkohol zeigt F. 42°, Kp. 201°, D_{40}^0 0,935°, $[\alpha]_D = +10^{\circ}20'$, ist l. in Ä., A., CS₂ u. KW-stoffen u. wird durch Säureanhydride in Ester verwandelt; *Essigsäure-d-fenchylester*, Kp. 125–127°, D_0 0,9817 $[\alpha]_D = 56^{\circ}39'$, *Benzoësäure-d-fenchylester*, Kp. 183–188°, D_0 1,129, $[\alpha]_D +10^{\circ}32'$. Durch PCl₅ wird der *d*-Fenchylalkohol in PAc.-Lsg. in ein Chlorid, Kp. 105–110° verwandelt, welches durch alkoh. KOH oder Toluidin in einen flüssigen KW-stoff, Kp. 159°, übergeht. Wird der *d*-Fenchylalkohol durch HNO₃ oxydiert, so entsteht ein Gemenge von *i*-Fenchon und *l*-Fenchon, welches dadurch getrennt wird, daß man die bei 3–7° bestehenden Krystalle abfiltriert; so erhält man rein *l*-Fenchon, F. 8,5°, Kp. 193°, D_0 0,961–0,963, $[\alpha]_D = -64^{\circ}$, dessen Oxim dem des *d*-Fenchons durchaus gleicht, nur die entgegengesetzte Drehung, $[\alpha]_D = -52^{\circ}20'$, zeigt, u. *i*-Fenchon, Kp. 193°, D_0 0,961, $[\alpha]_D = -34'-42'$. Demnach scheint das synthetische *d*-Isoborneol aus einem Gemenge von *d*-Fenchylalkohol u. wenig *i*-Fenchylalkohol zu bestehen. (C. d. l'Acad. des sciences 126. 755–57. [7/3.*]) FROMM.

F. Bodroux, Über einige β -Naphtoläther. Die Ä. wurden alle durch Einw. von Halogenalkyl auf β -Naphtol in Ggw. von alkoh. KOH hergestellt. *Äthyl- β -naphtol*, Blätter aus A., F. 36–36,5°; *Propyl- β -naphtol*, C₁₀H₇O·C₃H₇, prismatische Nadeln aus Alkohol, F. 39,5–40°, deren Pikrat, orangefarbene Nadeln aus Alkohol, F. 75°. *Isopropyl- β -Naphtol*, C₁₀H₇O·CH(CH₃)₂, lange Nadeln aus A., F. 41°, Pikrat, orangefarbene Nadeln, F. 92°. *Isobutyl- β -naphtol*, C₁₀H₇O·CH₂·CH(CH₃)₂, Blättchen aus A., F. 33°; Pikrat, grobe, gelbe Nadeln, F. 80–80,5°. *Isoamyl- β -naphtol*, C₁₀H₇O·CH₂·CH(CH₃)₂, weiße Blättchen, F. 26,5°, Kp. 315–316°; Pikrat, lange, gelbe Nadeln, F. 90,5–91°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 840–42. [14/3.*] Poitiers. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

W. Gulewitsch, Über Cholin und einige Verbindungen desselben. Cholinchlorid, nach WURTZ synthetisch dargestellt, wird durch Gerbs. entgegen den Angaben in der Literatur gefällt. Der schmutzigweiße, feinflockige Nd. ist ll. im Überschusse des Fällungsmittels, in SS. und in Alkalien. Das Cholinplatinchlorid krystallisiert im monoklinen System, ist positiv doppelbrechend. Aus h. Lsgg. scheiden sich jedoch zunächst anscheinend rhombische Nadeln aus. Die Krystalle des Cholinquecksilberchlorids, C₆H₄NOCl + 6HgCl₂, sind zll. in h. W. u. gehören der rhomboedrischen Hemiëdrie des hexagonalen Systems an. Sie sind negativ doppelbrechend. Aus alkoh. Lsgg. von Cholinchlorid scheidet Zinkchlorid einen krystallinischen Nd. aus. Weder durch Kochen mit Barytwasser, noch mit Natriumalkoholat wurde Cholin verändert. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 513–41. 12/3. [22/1.] Moskau. Medizin.-chem. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

W. Worms, Einwirkung verdünnter Lösungen von Orthophosphorsäure auf eines der Albumine des Hühnereiwisses. Das aus dem Ovalbumin von PANORMOW nach HOFFMEISTER's Verf. isolierte Proteïd von konstantem $[\alpha]_D = -23,74^{\circ}$ wurde nach 1½–2-tägigem Dialysieren gegen 0,05%ige, 0,2%ige und 0,5%ige H₃PO₄ dialysiert. Die Lsgg. bleiben klar, auch bei Zusatz von A., jedoch erzeugen neutrale Salze NaCl, AmSO₄ Alkali bis zur Neutralisation (im Überschusse ist der Nd. ll.), sowie A.-Ä. voluminöse Ndd. Erhitzt man die klare Lsg., so steigt $[\alpha]_D$ um das Doppelte, A. fällt daraus eine gallertartige M. Der mit A.-Ä. gefällte Nd. l. sich letzterenfalls in h. W., während der auf dieselbe Weise aus der nicht erhitzten Lsg. erhaltene in W. unl. wird. — Die Ndd. werden in einem H-Strome bei 100° getrocknet.

I. Zus. der Prodd. aus der nicht erhitzten Lsg.:

Bei Konzentration der H_3PO_4	C	H	N	S	P	$[\alpha]_D$
0,05%	51,08	7,33	14,58	1,63	1,48	26,27
0,2 „	—	—	—	—	1,90	26,38
0,5 „	49,85	7,16	14,03	1,61	2,15	26,77

II. Zus. der Prodd. aus der auf 100° erhitzten Lsg.

Bei Konzentration der H_3PO_4	C	H	N	S	P	$[\alpha]_D$
0,05%	51,04	7,13	14,56	1,57	1,34	59,04
0,2 „	50,22	7,28	14,31	1,65	1,83	58,56
0,5 „	49,84	7,13	14,05	1,61	2,16	58,83

Dialysiert man die ursprüngliche Proteidlsg. unmittelbar gegen H_3PO_4 , ohne das Am_2SO_4 zu entfernen, so tritt sehr schnell Trübung und Fallen eines Nd. ein. Die Zus. des so erhaltenen Prod. ist die folgende:

III.

H_3PO_4 -Lsg.	C	H	N	S	P
0,05%	51,35	7,65	14,79	—	0,944
0,2 „	50,23	7,12	14,69	—	1,53
0,5 „	49,95	7,32	14,26	1,94	1,60

Den nach I. erhaltenen Verbb. schreibt Vf. die resp. Zus.:



zu. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 680—91. Univ.-Lab. Kasan. 1/11. 1897.) PINKUS.

Physiologische Chemie.

Erich Harnack, *Über das Jodospongine, die jodhaltige, eiweißartige Substanz aus dem Badeschwamm*. In der Trockensubstanz des Badeschwammes fand Vf. 1,5—1,6% Jod. Die Bestimmungen des Jods sind nach CARIUS auszuführen, der erhaltene Silbernd. ist aufzuschließen u. das Jod als Palladiumjodür zu wägen. Zur Gewinnung der organischen jodhaltigen Substanz werden die Schwämme an einem mäßig gewärmten Orte mit 38%iger Schwefels. acht Tage stehen gelassen. Die ungelöste, pulverige M. wird abfiltriert, in verd. Natronlauge gel. und die Lsg. in verd. Schwefels. filtriert. Der feinflockige Nd. wird nochmals in Lauge gel. und mit S. gefällt. Zur weiteren Reinigung wird er in Ammoniak gelöst, mit Ammoniumsulfat ausgesalzen und dialysiert. Der Körper sieht frisch gefällt hell aus, dunkelt aber schnell beim Trocknen, selbst bei Luftabschlus zu einem braunschwarzen, melanin-ähnlichen Pigment zusammen. Er ist unl. in W., nicht völlig unl. in A., ll. in Alkalien. Er giebt die MILLON'sche Probe unsicher, positiv die Blei-Schwefelprobe, nicht die Biuretprobe, die Zuckerrk. nach MOLISCH und die ADAMKIEWICZ'sche Rk. Das Jod ist festgebunden, wird aber durch mehrstündiges Kochen mit verd. Schwefels. als Jodwasserstoff abgespalten. Die Analysen lieferten im Mittel: C = 45,01%, H = 5,95%, N = 9,62%, S = 6,29%, J = 8,20%. Eine durch Behandlung der

Schwämme mit roher Salzs. anstatt mit Schwefels. erhaltenes Präparat lieferte nur ca. 4,7% S, so daß Vf. annimmt, daß ein Drittel des Schwefels durch Behandlung mit Schwefels. eingeführt ist, und für die Substanz, das *Jodospongium*, die Formel $C_{66}H_{87}JN_{16}S_8O_{20}$ aufstellt.

In den Badeschwämmen selbst ist das Verhältnis von J : S ebenfalls 1 : 2. Das Jod wird also nur von den schwefelhaltigen Atomgruppen der organischen Substanz des Schwammes aufgenommen. Diese jod- u. schwefelhaltigen Gruppen, die bei der Behandlung mit Minerals. als Jodospongium abgespalten werden, bilden dem Gewichte noch etwa $\frac{1}{6}$ des ursprünglichen Moleküls.

Verss. an Hunden zeigten, daß das Jodospongium nach Exstirpation der Schilddrüsen einen unverkennbaren Einfluß auf die strumipriven Symptome übt. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 412—24. 12/3. [14./1.] Halle. Pharmak. Inst.) SIEGFRIED.

A. Stift, Über die Einwirkung von Formaldehyddampf auf die Keimung von Zuckerrübensamen. Nach R. WINDISCH (Landw. Ver.-Stat. 39. 223; C. 97. II. 956) ist das Formaldehyd in erster Linie sehr schädlich für Weizen, dann für Roggen und für Gerste, während sich Hafer am widerstandsfähigsten erwiesen hat. Durch diese Mitteilung veranlaßt, veröffentlicht Vf. seine im Auftrag von STROHMER angestellten Verss. über obiges Thema. Die Erzeugung des Formaldehyds geschah mittels einer TOLLENS'schen Lampe, die sich unter einer Glasglocke befand; die dem Desinfizien ausgesetzten Samen waren in der Glocke auf Hürden ausgebreitet und 6, 12 u. 24 Stunden der Einw. des Formaldehyds überlassen. Trotzdem dieselbe sehr intensiv war, hatte die Keimfähigkeit des Rübensamens keine Einbuße erlitten. Wie sich derartig präparierter Samen auf Feldern, auf denen früher das Auftreten von Wurzelbrand beobachtet wurde, verhalten wird, kann Vf. nicht angeben, da die diesbezüglichen Verss. mißglückt sind. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 27. 1—5.) PROSKAUER.

Fr. N. Schulz, Der Eiweißkörper des Hämoglobins. Die Darst. des Eiweißkörpers des Hämoglobins, des *Globins*, geschah aus Pferdehämoglobin. Dieses läßt sich folgendermaßen gewinnen: Der durch Absitzenlassen von Pferdeblut, das durch Ammoniumoxalat ungerinnbar gemacht war, erhaltene Blutkörperchenbrei wird mit dem doppelten Volum W. verd. und diese im Eisschranke abgekühlte Lsg. mit dem gleichen Volum k. gesättigter Ammonsulfatlsg., die ebenfalls auf Eis abgekühlt ist, vermischt. Nachdem sich der das Globulin u. Fibrinogen des Plasmas u. die Stromata der Körperchen enthaltende Nd. zusammengeballt hat, wird filtriert. Bei Zimmertemperatur krystallisiert dann aus dem Filtrate ohne amorphe Beimengungen das Oxyhämoglobin aus, und zwar auf weiteren allmählichen Zusatz gesättigter Ammonsulfatlsg. vollständig. Die abgesaugte Krystallisation wird in W. gelöst und mit gesättigter Ammonsulfatlsg. versetzt, worauf das Oxyhämoglobin wieder auskrystallisiert. Da für die Darst. des Globins der Salzgehalt des so gewonnenen Oxyhämoglobins stört, wurde das nach dem Verf. HOPPE-SEYLER's bereite Oxyhämoglobin verwendet. Die wss. Lsg. desselben wird mit stark verd. Salzsäure bis zur sauren Rk. und mit ca. $\frac{1}{5}$ Volum A. versetzt u. mit Ä. ausgezogen. Der Farbstoff geht vollständig in den Ä. über, event. auf weiteren Zusatz von A. Aus der wss.-alkoh. Lsg. wird durch Ammoniak ein schwach gelblich gefärbter Nd. gefällt, der rasch auf dem Saugfilter abfiltriert u. mit W. gewaschen wird. Sobald dieses merkliche Mengen des Nd. auflöst, wird dieser in W., das schwach mit Essigs. angesäuert ist, gelöst. Nach mehrtägigem Dialysieren wird so eine ca. 2%ige Lsg. des Globins erhalten.

Diese Lsg. bleibt beim Kochen fast vollständig klar, giebt hierbei jedoch einen in verd. Essigs. außerordentlich kl. Nd., wenn vor dem Kochen eine Spur Ammoniak zugesetzt wurde. Spuren von Ammoniak, Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat fallen

einen dicken, flockigen Nd., der sich außerordentlich leicht im Überschuße auflöst. Bei Ggw. von Chlorammonium löst nur ein großer Überschuss von Ammoniak den entstandenen Nd. wieder auf. Salzs. und Salpeters. fällen einen im Überschuße nur beim Kochen l. Nd., der sich beim Erkalten nicht wieder ausscheidet. Der durch die genannten SS. bei Vermeidung eines Überschusses der SS. erhaltene Nd. l. sich ebenfalls beim Kochen auf, fällt aber dann beim Erkalten in Flocken wieder aus. Phosphors. bewirkt keinen Nd., Schwefels. erst bei großem Überschuße. Aus der salzfreien was. Lsg. wird das Globin durch A. vollständig gefällt; Ammoniumsulfat und Kochsalz fällen schon in sehr verd. Lsg. bei neutraler, saurer und alkal. Rk. Magnesiumsulfat fällt bei neutraler und durch Ammoniak erzeugter alkal. Reaktion. Calciumchlorid, Bleiacetat, Kupfersulfat, Eisenchlorid fällen nicht, Natriumphosphat ruft eine leichte, beim Erwärmen verschwindende Trübung hervor. Es fällen ferner: Ferrocyanwasserstoffs., Phosphorwolframs., Phosphormolybdäns., Jodquecksilberjodkalium, Pikrins., Trichloressigs., nicht fällt Metaphosphors. Positiv fallen aus: die Biuretprobe, die Xanthoproteink. (schwach), MILLON's Probe (schwach), die Rk. von ADAMKIEWICZ (schwach); negativ: die α -Naphtolrk. von MOLISCH, die Blei-Schwefelprobe. Durch Verdauung mit Pepsinsalzs. wurde sehr leicht lediglich echtes, durch Ammonsulfat nicht aussalzbares Pepton erhalten. Durch Trypsinverdauung oder Spaltung mit Salzs. Leucin, nicht aber Tyrosin. — Die Analysen verschiedener Präparate ergaben im Mittel: C = 54,97%, H = 7,20%, N = 16,89%, S = 0,42%.

Das Globin ist im Hämoglobin locker gebunden; bei seiner Abspaltung entstehen außer ihm u. dem Hämatin ein noch unbekannter Körper in geringer Menge. — Das Globin ist als ein Histon anzusehen, es hemmt jedoch nicht, wie das KOESSEL-LILIENFELD'sche Histon, die Gerinnung. Geringe Mengen Globulin, intravenöse injiziert, wurden im Körper verbraucht, größere Mengen verursachten die Ausscheidung von Globin oder einem nahe verwandten Körper durch den Harn. — Ein mit dem aus Pferdehämoglobin dargestellten Globin übereinstimmender Körper konnte aus dem Hundehämoglobin erhalten werden, während das Globin aus Gänseblut sich wesentlich unterschied. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 449—81. 12/3. [23/1.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

F. Tangel und N. Zuntz, *Über die Einwirkung der Muskelarbeit auf den Blutdruck*. Beim Hunde bewirkt die Muskelarbeit eine Steigerung des Blutdruckes. Während im Anfang der Arbeitsleistung der Blutdruck nur um 6 mm erhöht war, stieg er bei einer bis zur Erschöpfung gehenden Anstrengung um 118 mm. (PFLÜGER's Arch. 70. 544—58. 3/3. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landw. Hochsch.) SIEGFRIED.

S. G. Hedin, *Versuche über das Vermögen der Salze einiger Stickstoffbasen, in die Blutkörperchen einzudringen*. In bezug auf das Eindringen in die Blutkörperchen verhalten sich die Ammonsalze verschieden. Die eine Gruppe, die „Chloridgruppe“, zu der das Ammoniumchlorid, -bromid, -nitrat, -sulfocyanat, -oxalat, -ferrocyanat, ferricyanat, lactat und äthylsulfosaures Ammonium gehören, verteilen sich bei allen Konzentrationen gleichmäßig auf Plasma und Blutkörperchen. Die andere Gruppe, die „Sulfatgruppe“. Ammoniumsulfat, -phosphat, -tartrat, succinat, verbreiten sich nur bei geringen Konzentrationen gleichmäßig auf Körperchen und Plasma, während sie bei größeren Konzentrationen (von 0,1 g Mol. ab) nur in geringerem Maße in die Körperchen eindringen u. hauptsächlich im Plasma bleiben. Hierbei findet eine im direkten Verhältnisse zur Konzentration der Salze stehende Abnahme des Vol. der Blutkörperchen statt. Ebenso wie die Ammoniumsalze verhalten sich die entsprechenden Salze von Trimethylamin und Äthylamin. (PFLÜGER's Arch. 70. 525 bis 543. 3/3. Lund. Physiol. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

Hugo Winternitz, *Über Jodfette und ihr Verhalten im Organismus, nebst Untersuchungen über das Verhalten von Jodalkalien in den Geweben des Körpers*. Zur

Darst. der Jodfette wurde das betreffende Fett (Schweinefett, Sesamöl, Kakaobutter) mit der berechneten Menge des Jod u. Chlor abgebenden Reagens (Jodmonochlorid) in einem grossen Volum A. bei 40–50° geschüttelt, im Scheidetrichter vom A. getrennt und bei 40° im Vakuum vom A. befreit. — Versuche an Hühnern. Ein Huhn erhielt in fünf Tagen 94,9 g Jodschweinefett mit 8 g Jodgehalt. Hiervon wurde etwa die Hälfte resorbiert u. 2,2 g Jod in Form von Jodschweinefett in den Körpergeweben abgelagert, und zwar nur 0,2 g im Fettgewebe. Bei einem zweiten Vers., bei welchem ein 11%iges Jodfett verfüttert wurde, war die Resorption und Ausnützung schlechter.

Versuche an Hunden. Ein 7 kg schwerer Hund erhielt in elf Tagen ausser 4 kg fettfreiem Pferdefleisches 476 g eines 5,56%igen Jodschweinefettes. Der Hund hatte also im Jodfette täglich mehr als 0,35 g Jod pro Kilogramm Körpergewicht aufgenommen. Er nahm während des Vers. um 450 g ab und starb am elften Tage des Vers. Es waren wenigstens 10 g Jod in den Geweben des Körpers aufgespeichert. Ausser im Körperfett war Jod nachzuweisen in der Galle und im Gehirn. Eine Fettmast war bei Fütterung mit Jodfett nicht zu erreichen, da gleichzeitig mit dem Ansätze von Jodfett eine Einschmelzung von Körperfett erfolgte. Hingegen gelang eine solche Fettmast in einem anderen Vers., bei welchem jodarmes (0,22%) Fett verfüttert wurde. — Eine Abspaltung von Jod aus den Jodfetten als Jodalkali erfolgt im Blute, in schwachen Sodalsagg. u. in der Galle. Hingegen wird kein Jod abgespalten durch künstlichen Magensaft und Pankresextrakt bei schwach-saurer Rk. Noch lange nach dem Aufhören der Verfütterung von Jodfett wird Jod im Harn ausgeschieden. Nach drei Wochen war das Jod aus dem Fett der Leber, Muskeln u. den Knochen verschwunden, hingegen in den Fettresten der Bauchhöhle noch nachweisbar. Nach Aufnahme von Jodfett per os war im Harn schon nach 10–20 Minuten Jod vorhanden. — Bei einer Ziege konnte Jod nach Verfütterung von Jodfett in der Milch nachgewiesen werden, und zwar wesentlich grössere Mengen desselben als nach Verfütterung von Jodalkali. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 425–48. 12/3. [15/1.] Berlin. Hygienisches Inst.) SIEGFRIED.

St. Bondzynski und V. Humnicki, *Über das sogenannte Stercorin*. Gegenüber der Mitteilung A. FLINT's (Ztschr. physiol. Ch. 23. 363; C. 97. II. 777), welcher sein früher beschriebenes Stercorin als mit dem Koprosterin der Vf. identisch bezeichnet, und dessen Entdeckung in den Fäzes für sich reklamiert, machen Vf. geltend, dass das Stercorin FLINT's nach dessen eigener Beschreibung sich durch F. u. andere Eigenschaften von dem Koprosterin wesentlich unterscheidet. Die späteren, in oben angeführter Mitteilung enthaltenen Angaben seien nicht in der ursprünglichen Unters. FLINT's enthalten und könnten nur für eine Wiederholung der Beschreibung des Koprosterins gelten. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 395–98. 12/3. [7/1.] Krakau.) SIEGFRIED.

Wl. Gulewitsch, *Ein Fall von Vergiftung mit Arsenwasserstoff*. Nach Vergiftung mit Arsenwasserstoff war Arsen im Harn nachweisbar. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 511–12. 12/3. [27/1.] Moskau. Med. chem. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

L. de Saint-Martin, *Bewirkt die Inhalation von Chloroform die Bildung von Kohlenoxyd im Blute?* Vf. hat die Verss. von DEGREG u. NICLOUX (S. 264) wiederholt, indem er statt der indirekten Methode mittels des Grisometers das Spektroskop und die direkte Bestimmung des CO mittels Kupferchlorür angewendet hat. Aus seinen Unters. schliesst der Vf., dass auch das normale Blut ebenso wie das Blut der Tiere, welche Chlf. eingeatmet haben, beim Behandeln mit einer organischen S. bei 40° 0,08–0,2% CO entwickeln. Vf. nimmt nicht an, dass das Gas im Blut vorhanden war, sondern dass es bei der Einw. der S. auf eine im Blut enthaltene Substanz entstanden ist, u. zwar in analoger Weise wie Spuren von CO bei der Bestimmung

von O mittels Alkalipyrogallaten gebildet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 533—35. [14/2.*])

HESSE.

A. Desgrez u. M. Nieloux, *Über die partielle Zersetzung des Chloroforms im Organismus*. Ein Vergleich der Gase aus normalem Blut u. aus dem Blute chloroformierter Tiere hat Vf. zu der Annahme gebracht, daß das Blut Chloroformierter geringe Mengen von Kohlenoxyd, welches aus der Zers. des Chlf. stammt, enthalte. DE SAINT-MARTIN (vorst. Ref.) hat gegen die Schlüsse der Vff. (S. 264) eingewendet, daß auch normales Blut etwas Kohlenoxyd enthalte, welches nach jenem Autor aus der Essigs. entstehen soll. Vff. widerlegen die Einwände ST.-MARTIN's durch den Nachweis, daß das normale Blut der Tiere allerdings Kohlenoxyd enthält, aber weit weniger als das chloroformierter Tiere. Die Zunahme des Kohlenoxydgehaltes ist bei Chloroformierung mittels A.-Chlf. geringer als bei Chloroformierung mit reinem Chlf. Mit Ä. anästhetisierte Tiere zeigen keine Zunahme des Blutkohlenoxyds. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 758—60. [7/3.*])

FROMM.

J. Weiss, *Über die Bildung von Zucker aus Fett im Tierkörper*. Die B. von Fett aus Zucker im tierischen Organismus ist wiederholt nachgewiesen worden, hingegen die B. von Zucker aus Fett nur einmal durch SEEGEN (Die Zuckerbildung im Tierkörper 1890. 151.) Vf. bestätigt das Ergebnis der Verss. SEEGEN's, daß die Leberzellen im stande sind, aus Fett, Zucker oder wenigstens eine FEHLING'sche Leg. reduzierende Substanz zu bilden. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 542—44. 12/3. [8/2.] Basel. Lab. v. BUNGE.)

SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Thomas B. Osborne, *Die chemische Natur der Diastase*. Vf. wendet sich gegen zwei Abhandlungen von A. WRÓBLEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2269; Ztschr. physiol. Ch. 24. 173; C. 97. II. 1188), in denen Schlüsse mitgeteilt wurden, die von den vom Vf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 17. 587; 18. 536; C. 95. II. 571; 96. II. 251) aufgestellten abweichen. Die Ansichten gingen insofern auseinander, als Vf. die diastatische Wirkung so innig mit dem koagulierbaren Eiweiß, Leukosin, verbunden fand, daß ihm die amylolytische Wirkung mit großer Wahrscheinlichkeit als eine Funktion des Eiweißes erschien. Da es dem Vf. indessen nicht gelang, das Albumin in koagulierte u. somit aktivem Zustande von der Proteose zu trennen, so betrachtete er die Identität der Diastase mit dem Albumin nicht als endgiltig bewiesen. WRÓBLEWSKI andererseits schreibt die stärkeumwandelnde Kraft einer Proteose zu und bezeichnete die Diastasepräparate des Vf.'s, da sie alle eine große Menge Albumin enthielten, als unrein. Vf. sucht in der voliegenden Abhandlung den Beweis zu führen, daß die zu seinen Verss. verwendeten Präparate reiner u. wirksamer waren, als diejenigen von WRÓBLEWSKI. Derselbe gründete seine Ansicht über die Unreinheit der Präparate des Vf.'s wahrscheinlich auf die Koagulationsfähigkeit bei 50—66°. Wenn WRÓBLEWSKI's Präparate mehr als kleine Mengen Diastase enthalten hätten, so würden ihre Legg. beim Erhitzen gleichfalls koaguliert sein. Verd. Legg. von Malzalbumin, sowie von fast allen koagulierbaren pflanzlichen Proteiden koagulieren beim Erhitzen nicht; dagegen findet Koagulation statt, wenn man verhältnismäßig konzentrierte Legg. anwendet.

WRÓBLEWSKI's zweiter Einwand gegen die Diastase des Vf.'s ist der, daß dieselbe gemäß ihrer Darstellungsweise das Kohlehydrat Araban enthalten soll. Das Kohlehydrat aber, welches Vf. aus dem Gerstenkorn erhalten hatte, war nach der Fällung durch Ammonsulfat fast völlig unl. in W., weshalb die Diastasepräparate keine bemerkbare Beimengung von diesem oder irgend einem anderen Kohlehydrat enthielten. Thatsächlich konnten in jenen Präparaten, welche ausgesprochene diastatische Wirkung

zeigten, keine anderen Substanzen als Eiweißkörper nachgewiesen werden. Dies wird sowohl durch die Rkk., als auch die elementaranalytischen Zahlen bewiesen. Ferner haben die Unterss. gezeigt, daß von in W. l. Eiweißkörpern wenigstens zwei in A. von 50—60% l. sind, der eine ein Albumin, der andere eine Proteose, und daß die Ndd., welche beim Zusatz von 60%igem Alkohol zu einer Lösung von Malzextrakt in 50%igem Alkohol erhalten werden, fast die ganze Diastase des Extraktes enthalten. Beim Behandeln mit Alkohol wird ein Teil des Proteides koaguliert. Daß eine Proteose so leicht durch verdünnten A. koaguliert werden sollte, widerspricht unserer bisherigen Kenntnis von dem Verhalten solcher Körper gegen A. Vf. hat es niemals als sicher bewiesen betrachtet, daß Diastase thatsächlich Albumin sei, obwohl die Abhandlung von WRÓBLEWSKI dies vermuten läßt. Vf. zitiert als Beweis hierfür den darauf bezüglichen Passus seiner Arbeit und verweist schließlic auf seine Publikationen über die Malzproteide und die chemische Natur der Diastase, in denen vollständige Analysen von mehr als dreißig fraktionierten Fällungen der Proteide des Malzes, sowie Angaben über ihre Rkk. u. diastatische Wirkung mitgeteilt sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 254—59. 28/2. [28/1.] New-York U. S. A.)

PROSKAUER.

E. Duclaux, *Hauptgesetze über die Wirkung der Diastasen*. Vf. betont, daß trotz der vielen Arbeiten über die diastatische Wirkung die Hauptgesetze, welchen dieselbe bei der Umwandlung der Substanzen folgt, noch nicht genügend festgelegt sind. Er bespricht daher die einschlägige Litteratur, wobei er in erster Linie die Wirkung der Diastasen mit derjenigen von SS. vergleicht u. das von WILHELMY aufgestellte Gesetz anführt, nach dem die Menge des invertierten Zuckers in der Zeiteinheit, oder die Reaktionsgeschwindigkeit, proportional fortschreitet mit der Menge des Zuckers für die gleiche Säurequantität. Aus den mathematisch berechneten Funktionen ergibt sich, daß die konzentrierten Zuckerlsgg. durch relativ sehr schwache SS. invertiert werden; letzteren kann man also hinsichtlich ihrer Wirkung die Rolle der Enzyme, bezw. der Diastase zuerteilen. Hinsichtlich ihrer Inversionsfähigkeit verhalten sich die SS. sehr verschieden, wie dies an einer Zusammenstellung gezeigt wird; sie hängt mit der Natur der S., ob anorg. oder org., zusammen. (OSTWALD, J. pr. Ch. [2] **29**. 285.)

Vf. legt die Bedingungen eines präzisen Studiums der Diastasen dar, unter Anführung der Verss. von O'SULLIVAN u. THOMPSON (London Chem. Soc. **2**. [19/6.]; Chem. News **62**. 95; C. **90**. II. 561; J. Pharm. Chim. **57**. 834; C. **90**. II. 956), von DUBOURG (L'amyase de l'urine, Thèse de Paris 1889) und A., bespricht ferner die Einw. der gebildeten Prodd. auf die Wirkung der Diastase, den Einfluß der Diastase-mengen bei der Invertierung u. stellt auf Grund der in der Litteratur vorhandenen Verss. eine Formel auf, welche die diastatische Wirkung in qualitativer und quantitativer Hinsicht charakterisieren soll. (Ann. Inst. Pasteur **12**. 96—127. Febr.) PROSK.

E. Schunck, *Alkoholische Gärung ohne Hefezellen*. Im Anschluß an die Publikationen von BUCHNER, MANASSEIN u. a. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1; C. **97**. I. 422 u. **98**. II. 395) verweist Vf. auf seine vor vielen Jahren erschienene Arbeit: „Über die Wirkung des Krappfermentes auf Zucker“ (Mem. of the Manchester Liter. and Philos. Soc. Sess. 1853/54), in der seine Unterss. darauf hin sich erstreckten, ob das Krappferment, dessen Wirkung auf Glucoside eine ganz eigenartige ist, im stande wäre, Fermentationerscheinungen in Zuckerlsgg. hervorzurufen. Durch das hier in Betracht kommende Enzym, das „Erythrozym“ wurde aus Zuckerlsgg. ein Gemenge von CO₂ und kleinen Mengen H entwickelt; außerdem bildeten sich ansehnliche Quantitäten reinen A. und kleine Mengen einer S., die Vf. damals mit der Bernsteinsäure identifizieren konnte. Späterhin hat PASTEUR nachgewiesen, daß Bernsteinsäure sich immer, auch bei der Hefefermentation bildet. Vf. erklärt es nicht für ausge-

schlossen, daß bei seinen damaligen Verss. organisierte lebende Fermente mit im Spiele waren, und hofft, seine Unterss. unter Ausschluss dieser wieder aufnehmen zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 309. 28/2. [11/2.*] Kersal. Manchester.) PROSK.

W. Krüger, *Über den Salpeterpilz von Stutzer-Hartleb* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. Nr. 7—10; C. 97. I. 554. 1243; II. 135. 502. 622). Vf. fand in Übereinstimmung mit den Angaben von A. GAERTNER (S. 682) und C. FRAENKEL (S. 683), daß STUTZER u. HARTLEB mit unreinen Kulturen arbeiteten, und schließt daraus, daß der von ihnen behauptete „Pleomorphismus“ des sog. Salpeterpilzes mit dieser Thatsache in Zusammenhang steht. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 184—88 Bakter. Abtlg. agric.-chem. Vers.-Stat. Halle.) PROSKAUER.

Orla Jensen, *Der beste Nährboden für die Milchsäurefermente*. Nach KAYSER (Ann. Inst. Pasteur 8. 737; C. 95. I. 92) ist peptonisierte Milch die beste Nährfl. für Milchsäurebacillen. Vf. bestätigt durch seine Verss. den Befund von KAYSER. Dieselben wurden mit verschiedenen Milchsäurefermenten und verschiedener Milch ausgeführt. Die peptonisierte Milch erwies sich als geeigneter, als Molken, Peptonmolken, Milchzuckerpeptonbouillon, doch erzeugten darauf nicht alle Milchsäurebildner annähernd gleiche Mengen von S. Peptonmolken übertrafen die gewöhnlichen Molken, u. ferner konnte Milchzuckerpeptonbouillon trotz des höheren N-Gehaltes nicht ganz die Peptonmolken ersetzen.

Die Peptonisierung der Milch führte Vf. mittels 2 g Pepsinum german. pur. granulat. bei Ggw. von 10 ccm 33%ig. Salzs. pro Liter sterilisierter Milch aus. Nach 36—38 stdg. Stehen bei 35—37° wird die Milch annähernd neutralisiert, sterilisiert (im Autoklaven bei 115—120°, 10 Min. lang) und filtriert. Man giebt nun dieser peptonisierten Milch den richtigen Säuregrad, d. h. sie soll ungefähr neutral auf Lackmuspapier, zwar eher etwas alk. als sauer reagieren, u. 5 ccm derselben müssen mit Phenolphthalein als Indikator 1—2 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge entsprechen. Die Trübung der Fl. kann man durch Aufkochen mit Eiweiß entfernen. Mit Hilfe dieser Milch lassen sich Gelatine- u. Agarnährböden darstellen, indem man diese Substanzen gleich nach der ersten Filtration zusetzt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 196—99 5/3. [14/12. 97.] Bakter. Lab. Molkereischule Rüttli.) PROSKAUER.

Hormann und Morgenroth, *Über Bakterienbefunde in der Butter*. OBERMÜLLER hat in der Butter lebensfähige Tuberkelbacillen gefunden, RABINOWITSCH dagegen nicht. PETRI hat sowohl echte Tuberkelbacillen, als auch tuberkelbacillen-ähnliche säurefeste Bacillen nachgewiesen. Vf. haben anlässlich dieser verschiedenen Ansichten die Butter einer erneuten Unters. unterzogen und in derselben echte Tuberkelbacillen nachgewiesen. Es erscheint daher notwendig, daß die zur Butterbereitung verwandte Milch vorher einem Pasteurisierungsverf. unterworfen wird. — Eine andere „säurefeste“ Bakterienart, welche bei Meerschweinchen krankhafte Veränderungen hervorruft, wurde ebenfalls in der Butter aufgefunden. (Hyg. Rundsch. 1898. 217; Apoth.-Ztg. 13. 185. 16/3.) V. SODEN.

Ch. Lepierre, *Echtes Mucin, welches von einem pathogenen Bacillus fluorescens hervorgebracht wird*. Der vom Vf. beschriebene Bacillus produziert in organischen u. anorganischen Nährböden Mucin, u. zwar zuweilen unter Fluoreszenzerscheinungen, zuweilen auch ohne diese. Das Mucin entsteht also unabhängig von der Fluoreszenz. Das Mucin enthält fast keinen Phosphor und wird durch SS. unter B. eines reduzierenden Zuckers zers., verhält sich also wie ein echtes Mucin und nicht wie ein Nucleoalbumin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 761—62. [7/3.*] Coimbra. Mikrobiolog. Univ.-Lab.) FROMM.

Medizinische Chemie.

Arthur Keller, *Das Schicksal der Ammoniaksalze im Organismus des magen-darmkranken Säuglings*. Nach den Verss. ist die Fähigkeit des Organismus des magen-darmkranken Säuglings, Ammonsalze in Harnstoff umzuwandeln, nicht gestört. Dieses Resultat ist eine weitere Stütze dafür, daß die hohe Ammoniakausscheidung im Harn dieser Kinder bedingt ist durch vermehrte Bildung u. Ausscheidung saurer Stoffwechselprodd. (Centr.-Bl. f. innere Med. 19. 137—39. Breslau). PROSKAUER.

Fonze-Diacon, *Vergleich des Guajakols und einiger seiner Äther bei ihrer Ausscheidung durch den Harn*. Nach neueren Unterss. wird das eingenommene Kreosot zum größten Teil durch die Nieren und nur in geringer Menge durch die Lungen ausgeschieden. Im Urin läßt sich das Kreosot nach SAILLET durch die gelbe Farbe auf Zusatz von N_2O_5 und NH_3 nachweisen. Vf. hat mit reinem Guajakol experimentiert und gefunden, daß nach der Einnahme einer gewissen Menge davon ca. $\frac{2}{6}$ im Urin sich vorfindet; das Guajakol läßt sich auch im Schweißse von Phthisikern, die mit Kreosot behandelt wurden, nachweisen. Das Guajakolcarbonat u. -phosphit verhalten sich ebenso, wie das Guajakol selbst. Das Phosphat geht in geringerer Menge in den Urin über, als die beiden eben genannten Äther. Von 1 g desselben, in wss. Mischung genommen, erschienen nach 24 Stunden nur 0,02—0,03 g im Urin, später fand sich darin keine Spur mehr auf. Guajakolphosphit, als Klystier dem Kranken gegeben, war schon 3 Stdn. nach der Applikation nachweisbar. Mit calcinierter Magnesia bereitete Guajakolpillen wurden schlechter resorbiert, als solche mit Toluharz hergestellte. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 172—74. 15/2.) PROSKAUER.

Ewald Stier, *Ein neuer Fall von Alkaptonurie*. Der in diesem Falle untersuchte Harn nahm beim Stehen an der Luft eine dunklere Farbe an, reduzierte beim Kochen FEHLING'sche Lsg. und in der Kälte ammoniak. Silberlag., war optisch inaktiv und nicht vergärb. Aus dem Harn wurde nach dem Verf. von WOLKOW u. BAUMANN, aber mittels bas. Bleiacetats, *Homogentisinsäure*, F. 147°, isoliert. Die täglich ausgeschiedene Menge der S. betrug 1,59—3,86, im Mittel 2,7 g, eine Menge, die mit der kräftigen, eiweißreichen Nahrung, welche der Patient erhielt, in ursächlichen Zusammenhang gebracht werden kann. Die Harnsäureausscheidung war auf keinen Fall herabgesetzt. In den normalen Organismus eingeführte Homogentisins. wurde durch den Organismus wieder zum Teil ausgeschieden. Die Ausscheidung beschränkte sich nur auf eine verhältnismäßig kurze Zeit. Eine Verminderung der Harns. war bei diesen letzteren Verss., welche Vf. an sich selbst anstellte, ebenfalls nicht zu konstatieren.

Die Anschauung, daß die Homogentisins. im Darm durch spezifische Bakterien gebildet werde, teilt Vf. nicht; derselbe nimmt vielmehr ihre Entstehung in den Geweben an. (Berlin. klin. Wchschr. 35. 185—88. Chem. Abtlg. physiol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Adolf Jolles, *Über das Auftreten und den Nachweis von Nucleohiston bei einem Falle von Pseudoleukämie*. Vf. hat das Nucleohiston als Kernsubstanz im Harn bei einem Falle von Pseudoleukämie gefunden. Der betreffende Harn enthielt einen großen Gehalt an Harns. und Alloxybasen-N, nämlich 0,98‰ Harns., 0,3269‰ Harnsäure-N, 0,5127‰ Alloxykörper-N, 0,1858‰ Alloxybasen-N (Harns. : Harnstoff 1 : 19,8; Harns. u. Alloxybasen-N 1 : 0,56). Der Harn zeigte auf Zusatz von Essigs. eine Fällung; letztere war Nucleohiston. In normalen Harnen konnte Vf., entgegen der Behauptung von JAKSCH, dieses Proteid nicht nachweisen. (Z. klin. Med. 34. 53—58. Wien.) PROSKAUER.

C. Pezzoli, *Über die desinfizierende Kraft des Largin (einer neuen Silbereiweißverbindung) gegenüber dem Gonococcus*. Das von den Wiener chem. Werken Dr. LILJENFELD & Co. hergestellte Largin wird durch Spaltung der Paranucleoproteide durch Alkalien und Ausfällen mit SS. gewonnen, wobei ein neues, phosphorfrees, in A. l. Eiweißspaltungsprod. in Leg. verbleibt. Dieser Proteinkörper wird in alkoh. Leg. mit ammoniakal. AgNO_3 -Leg. behandelt. Das hierbei resultierende Largin enthält im lufttrockenen Zustande durchschnittlich 11,1% Ag, ist ll. in W. (bei Zimmertemperatur bis zu 10,5%), in Glycerin, Blutserum, nativem Eiweiß, Alkali- und Acidalbuminen, Peptonlegg. etc. Was. Larginlegg. werden weder durch Chloride, noch Eiweiß gefällt; sie reagieren schwach alkalisch. In A., Ä., CS_2 , Bzl. etc. ist das Largin unl. In braunen Gefäßen hält sich die Verb. ziemlich lange unzersetzt.

In seiner Eigenschaft als Antigonorrhoeicum ist es den bereits bekannten Silbereiweißverb. mindestens gleichwertig, überragt in der Fähigkeit, Gonokokken zu töten, die letzteren und aufsert, wie diese, eine nährbodenverschlechternde Wirkung erst bei langdauernder Einw. (Wien. klin. Wchschr. 11. 280—65. Wien.) PROSK.

L. Krehl und M. Matthes, *Untersuchungen über den Eiweißzerfall im Fieber und über den Einfluss des Hungers auf denselben*. Da die Albumosen und Peptone fiebererregend wirken, haben Vff. den Harn Fiebernder auf die Ggw. dieser Substanzen geprüft. Es fanden sich im Harn Fieberkranker in fast 90% aller darauf untersuchten Harn Substanzen, die nicht koagulabel waren und die Biureprobe gaben. Dieselben waren nicht nachweisbar bei Hyperthermien durch Erhitzung oder Wärmestich. Die Stickstoffausscheidung ist bei aseptischen Fiebern gesteigert, und zwar auch dann, wenn Substanzen, die im allgemeinen fiebererregend wirken (Albumosen), injiziert werden, ohne daß eine Temperaturerhöhung eintritt. Wahrscheinlich ist beim Fieber die Art des Eiweißzerfalles verändert, indem aus dem Eiweiß giftig wirkende Prodd. sich bilden. — Nach vorausgegangenem Hunger tritt bei aseptischen Fiebern keine oder geringe Temperatursteigerung ein.

In einer Nachschrift bemerken Vff., daß bei ihren Unterss. der Nachweis von Albumosen, resp. Pepton mit Hilfe der Biuretrk. nicht durch die Ggw. von Urobilin unsicher ist (STOKVIS, Z. Biolog. 34. 466; C. 98. I. 263), da sie die Albumosen mit A., in dem das Urobilin l. ist, gefällt hatten. Vf. stimmen mit STOKVIS darin überein, daß bis jetzt ein Fall echter Peptonurie mit Sicherheit nicht beobachtet sei. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 430—52. 8/2. Jena.) SIEGFRIED.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *Über die Bildung von Anhydrit beim Calcinieren des Gipses bei hoher Temperatur*. Das bei den früher (S. 628) beschriebenen Verss. in kleinerer Menge erhaltene Prod. ist ein hexagonales, wasserfreies Sulfat. Es entsteht gleichzeitig mit den triklinen Sulfat, wenn Gips direkt auf 255° C. erhitzt wird, in reichlicherer Menge, als bei den früheren Bedingungen. Beide Sulfate gehen bei Kirschrotglut in Anhydrit über. — Wird ein in das wasserfreie trikl. Sulfat verwandelter Gipskrystall in W. gesetzt, so hydratisiert er sich schnell. Der so entstehende Gips krystallisiert in Form von kleinen Nadeln, deren Verlängerung manchmal der Vertikalen des anfänglichen Gipskrystalls parallel ist. Manchmal entsteht er auch in sphärolithischen Gruppierungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 553—54. [14/2.] HESSE.

William Ramsay und Morris W. Travers, *Fergusonit, ein endothermisches Mineral. Fergusonit*, ein norwegisches Mineral, das in Feldspäten eingebettet ist, krystallisiert in quadratischen Sphenoiden, ohne indessen u. Mk. Spuren von krystallinischer Struktur zu zeigen. Es entwickelt bei der Erhitzung Helium. Bei 500

bis 600° glüht es unter Entw. der Hauptmenge des Heliums auf, u. sein D. nimmt dabei ab. Das Mineral wurde von **Emily Aston** analysiert. Es werden gleichzeitig die älteren Analysen von **WEBER** und **HARTWELL** mitgeteilt:

	Oxyde von Nb und Ta	Oxyde von Y, Er etc.	Oxyde von Ce etc.	UO ₂
ASTON	40,95	31,09	13,87	3,36
HARTWELL	47,75	41,91	4,68	0,95
WEBER	48,84	38,61	3,05	0,35

	UO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
ASTON	3,81	4,56	—	1,42	1,55
HARTWELL	—	—	3,02	—	—
WEBER	—	—	6,93	—	—

	FeO	PbO	SnO ₂	CuO	Summe
ASTON	—	0,16	—	0,12	100,89
HARTWELL	0,31	—	1,00	—	99,62
WEBER	1,33	—	0,35	—	99,46.

Die Oxyde von Nb und Ta wurden in die Kaliumdoppelfluoride verwandelt; diese sind homogen und in W. sl., woraus hervorgeht, daß nur Nb vorhanden ist, Ta höchstens in Spuren. Das UO₂ wurde durch Erhitzung des Minerals mit verd. Schwefels. im geschlossenen Rohr und Titration mit Permanganat bestimmt. Das UO₂ ergab sich aus der Differenz gegen das gesamte Uran. Die Ceroxyde wurden durch eine gesättigte Lsg. von Kaliumsulfat gefällt. Der Fergusonit ist also hauptsächlich ein Yttriumniobat. Das durch Erhitzung im Vakuum aus 4,852 g entwickelte Gas bestand aus 5,24 ccm = 75,50% Helium, 0,38 = 5,47% Wasserstoff, 1,19 = 17,14% CO₂ und 0,13 = 1,88% N₂. Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat entwichen noch 5,77 ccm Gas mit 60,3% Helium, 7,3% Stickstoff und 32,4% Sauerstoff. Das von Luftblasen ganz freie Mineral hat vor dem Erhitzen D. 5,619, nach dem Erhitzen D. 5,375. Die Umwandlungswärme für 1 g des Minerals beträgt 809 cal. Die Menge des durch Erhitzen im Vakuum entfernten Heliums beträgt 0,0194%, des nach Erhitzung mit KHSO₄ entwickelten Heliums 0,0132%, zusammen 0,0326% vom Gewicht des Minerals. Die spezifische Wärme ist zwischen 0 und 17,3° 0,1069. Die Vff. weisen darauf hin, daß die Abnahme des D. bei exothermer Umwandlung ein sehr seltener Vorgang ist. Es ist möglich, daß eine endotherme Verb. des Minerals mit Helium sich im Inneren des feurigflüssigen Erdballs unter hohem Druck gebildet hat, u. daß diese sich an der Oberfläche der Erde exotherm umwandelt. Auch *Gadolinit* u. *Äschynit* erleiden exotherme Umlagerung, aber unter Volumverminderung:

D.

	Gase, Kubikzentimeter für 1 g				vor	nach	Gewichts-
	H ₂	CO	CO ₂	He	der Erhitzung		verlust
Gadolinit	0,700	0,011	1,060	—	4,289	4,371	0,82
Äschynit	0,458	—	0,215	0,243	4,685	4,793	1,018.

(Proc. Royal Soc. London 62. 325—29. [20/1.*]; Z. physik. Ch. 25. 568—72.) BODL.

J. H. Kastle, J. C. W. Frazer und Geo. Sullivan, *Phosphatischer Hornfels.*
Als Hangendes des Trentonkalkes tritt im mittleren Kentucky ein Hornfels auf, der als „Lower Hudson chert“ bezeichnet wird. Unter diesem Hornfels liegen vielfach dünne Schichten von Kalkphosphaten mit 1,46—31,815, im Mittel 15,9% P₂O₅. Wegen der Wahrscheinlichkeit des genetischen Zusammenhangs zwischen dem Hornfels und den Phosphaten wurden 39 Proben des Hornfels von verschiedenen Lokali-

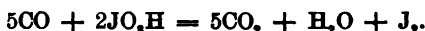
täten auf Phosphors. und unl. Substanz untersucht. Sie enthielten 76,15—97,32% unl. Substanz und 0,179—3,5, im Mittel 1,684% P_2O_5 . Der Trentonkalk von Kentucky enthält, wenn man von den Phosphatlagern abieht, im Mittel 0,414% P_2O_5 , und die darüber liegende Ackererde enthält etwa 0,5%. Der Hornfels wechselt in der Farbe von weiß bis dunkelrotbraun und zeigt u. Mk. Honigwabenstruktur, wobei die Zellwände aus Quarz bestehen, während die Zwischenräume mit rötlicher thoniger Substanz, wahrscheinlich Ferriphosphat, ausgefüllt sind. Der Hornfels führt Fossilien des Lower Hudson. Es finden sich Übergänge zwischen Hornfels u. Kalk, wobei der Kalk von Hornfels umgeben ist; die Kruste enthielt in einem Falle 1,36% P_2O_5 und 84,92% unl. Substanz, der Kern 0,767% P_2O_5 , 42,78% unl. Rückstand, 56% Calciumcarbonat. Wahrscheinlich war der Hornfels ursprünglich ganz von phosphorhaltigem Kalk durchsetzt; der Phosphorgehalt stieg, als der kohlensaure Kalk größtenteils ausgelaugt wurde. Des Hornfels enthält zuweilen Mangandioxyd. Es scheint ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten des Hornfels und des phosphathaltigen Kalkes mit der Fruchtbarkeit der Äcker zu bestehen. (Amer. Chem. J. 20. 153—59. Februar. Lexington. State College of Kentucky.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

Ad. Carnot, *Über die Trennung und Bestimmung von Jod, Brom und Chlor.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 251—55. — C. 98. I. 529.) HESSE.

Mayençon, *Nachweis des Phosphors in unlöslichen Substanzen durch Stereoelektrolyse.* Dieser Nachweis, welcher bei Phosphiden und unl. Phosphaten anwendbar ist, beruht auf dem Auftreten von Phosphors. an der Anode beim Stromdurchgang. Als Anode dient ein Blech aus Platin, Zink oder Silber. Die Substanz wird auf die mit Filtrierpapier bedeckte Anode gebracht, mit W. oder Salzlag. angefeuchtet u. kurze Zeit mit der Kathode zu einem Stromkreis geschlossen. Die nach Entfernung der Probe auf der Anode zurückbleibende Fl. giebt bei Ggw. von Phosphor die Phosphorsäurereaktionen. Man kann auch die Substanz mit einigen Tropfen Molybdänlag. direkt auf einen mit dem positiven Pol verbundenen Platindeckel bringen und dann den Stromkreis schließen. Die Ggw. von Phosphor wird durch Eintreten einer Gelbfärbung angezeigt. (Revue techn. 1897. 398; Z. f. Elektrochemie 4. 388. 20/2.) MEYER.

Maurice Nicloux, *Chemische Bestimmung von Kohlenoxyd, welches in der Luft, wenn auch nur in Spuren, enthalten ist.* Die bisher verwendete Methode zur Bestimmung von CO in der Luft beruht auf einer Absorption durch Hämoglobin. Vf. gründet eine neue, rein chemische Methode auf die länger bekannte Thatsache, daß Kohlenoxyd bei 150° durch Jodsäure in CO_2 verwandelt wird und dabei Jod in Freiheit setzt:



Das Jod wird kolorimetrisch nach der Methode von RABOURDIN bestimmt u. giebt so ein Maß für die vorhanden gewesene Kohlenoxydmenge. Das zu untersuchende Gas, ungefähr 1 l, höchstens 1—3 l, passiert zunächst zwei N-Rohre, deren erstes mit Ätskaliatlücken, deren letzteres mit in H_2SO_4 getränktem Bimsstein gefüllt ist u. wird so von CO_2 , H_2S , SO_2 u. W. befreit, dann tritt das Gas in ein U-Rohr, welches 25—30 g Jods. enthält und in einem Ölbad auf 150° erhitzt wird, beladet sich hier mit Jod u. führt dasselbe in ein WILL'sches, mit KOH beschicktes Rohr über, dessen Inhalt kolorimetrisch auf die Jodmenge geprüft wird. Der größte Experimentalfehler beträgt 10%. Mit dem App. muß vor dem eigentlichen Vers. ein sogenannter blinder Vers. angestellt werden. 2—3 l reiner Luft geben nicht die Spur von Jod, ebensowenig Wasserstoff oder Methan. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 746—49. [7/3.] Lab. f. allgem. Physiol. des Museums.) FROMM.

Wm. B. Philips und David Hancock, Die Handelsanalyse des Bauwits. Der Maßstab für den Wert eines Bauwits für die Technik besteht in derjenigen Menge von Aluminiumverb., welche ll. in Schwefels. sind. Es genügt daher nicht, den Gesamtaluminiumgehalt des Materials zu bestimmen, sondern man muß den Gehalt an Trihydrat, welches ll. ist, für sich feststellen. Dies thun die bisher angewandten Methoden nicht. Vf. schlägt vor, in einer gewissen Menge des Materials durch Extraktion mit Schwefels. von 50 Bé. bei einer Temperatur von 95–100° die ll. Aluminiumverb. zu bestimmen und deren Menge als „freie Alaunerde“ anzugeben. In einer zweiten Quantität extrahiert man mit Schwefels., die bis zum Rauchen erhitzt ist, u. bezeichnet die so erhaltene Menge als „verwertbare Alaunerde“. Die Differenz zwischen beiden Zahlen wird als „gebundene Alaunerde“ angegeben. Außerdem wird die Menge des bei 100° entweichenden W., sowie Eisenoxyd und Titandioxyd bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 209–25. März. [5/1.] Birmingham. The Phillips Testing Lab.) POSNER.

G. Wyruboff u. A. Verneuil, Über die Trennung der Thorerde von den Cerit-erden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 219–27. — C. 98. I. 529.) FROMM.

Harry B. Harris, Die volumetrische Bestimmung von Kobalt. Vf. macht zahlreiche Verss. über die Zuverlässigkeit der von WINKLER, McCULLOCH, FLEISCHER, DONATH und REIS vorgeschlagenen Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Kobalts. Ziemlich gute Ergebnisse lieferte die Methode von WINKLER, doch sind auch die so erhaltenen Zahlen nur unter gewissen Bedingungen zuverlässig. Die besten Werte wurden nach der Methode von REIS erhalten, die zugleich die einfachste ist. Zum Schluß spricht Vf. die Ansicht aus, daß von den bisher vorgeschlagenen Methoden keine einzige genügend zuverlässige Resultate liefere. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 173–85. März. [14/1.] JOHN HARRISON'S Lab. of Chem. Univ. of Pennsylvania.) POSNER.

Anton Krokiewicz und Josef Batko, Eine sehr empfindliche Reaktion auf Gallenfarbstoffe im Harn als Modifikation der Ehrlich'schen Methode mit Diazobenzolsulfosäure. Verwendet werden eine 1%ige Lsg. von Sulfanils., 1%ige wss. Natriumnitritlsg. und konz. reine Salzs. Je 2 ccm von der Lsg. der Sulfanils. u. des Nitrits mit 2–5 Tropfen des gallenfarbstoffhaltigen Harnes geschüttelt, rufen eine rubinrote Färbung hervor, die nach Zusatz von 1–2 Tropfen Salzs. amethystviolett, bald aber farblos wird. Man kann auch nach dem Säurezusatz mit W. verdünnen, um die letztgenannte Farbe aus einer tiefvioletten zu entwickeln, sobald man auf $\frac{1}{2}$ ccm der erstgenannten Reagenzien $\frac{1}{2}$ –1 ccm Harn u. 1 Tropfen Salzs. benutzt. Zur Probe ist frischer Harn zu verwenden. Der Farbstoff geht aus saurer Lsg. nicht in Ohlf., Ä., CS₂ und nur spurenweise in Amylalkohol über. Die Rk. ist 140 mal empfindlicher bei Verd. mit W., als diejenige Gmelin's oder Smith-Maréchal's. Verss. mit einer Anzahl (über 1000) pathologischer Harns zeigten, daß die obige Rk. nicht von eingegebenen Medikamenten, deren Prodd. in den Harn übergehen, oder von Indikan und anderen Bestandteilen herrührt, sondern nur von den Gallenfarbstoffen. (Wien. Klin. Wochenschr. 11. 173–74. 24/2. [26/1.] Krakau.) PROSKAUER.

C. A. Crampton, Glucose in Butter. Glucose wird zuweilen als Konservierungsmittel für Butter gebraucht, die in Tropengegenden exportiert wird. Die Glucosemenge, die verwendet wurde, schwankt bei den vom Vf. untersuchten Proben zwischen 3 und 5,6%. Bei einer unter der Bezeichnung „Beurre rouge“ nach Guadeloupe exportierten Butter wurden 10% Glucose gefunden. Der Nachweis der Glucose bietet keine Schwierigkeit. Der mit Ä. von Fett befreite Butterrückstand wird gewogen u. verascht. Hierbei verbrennt zugleich mit dem Casein die Glucose. Ist der so gefundene Gewichtsverlust größer, als der durch Multiplikation des Stickstoffgehaltes

mit 6,25 erhaltene Caseingehalt, so ist die Differenz beider Zahlen die vorhandene Glucosemenge. Die erhaltenen Werte sind nicht exakt, sondern zu niedrig, weil der Ä. etwas Glucose löst. Genauer wird die Bestimmung, wenn man das Reduktionsvermögen gegen Kupferlag. oder das optische Drehungsvermögen zur Grundlage nimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 201—6. März. [Jan.]) POSENER.

C. A. Neufeld, Vorrichtung zum Nachweise des Sesamöles bei Gegenwart künstlicher Farbstoffe in Butter und Margarine. Enthält eine Margarine Farbstoffe, welche eine 25%ige HCl rot färben, so müssen diese Farbstoffe vor der Prüfung auf Sesamöl durch Schütteln mit HCl (D. 1,25) entfernt werden. Der cylindrische Scheidetrichter mit Hahn, welcher zu diesen Ausschüttelungen verwendet wird, ist nach Vf. unpraktisch, einmal weil er unhandlich ist, u. dann weil er ein wiederholtes Erwärmen des fest werdenden Fettes nicht gestattet. Vf. schlägt daher den in Figur 73 abgebildeten Apparat vor. Der neue Apparat besteht aus einem graduierten Reagensglas, das durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. Durch die eine Öffnung des Stopfens tritt ein Heberrohr bis auf den Boden des Reagensglases, die andere Öffnung kann durch einen kurzen Glasstab geschlossen werden.

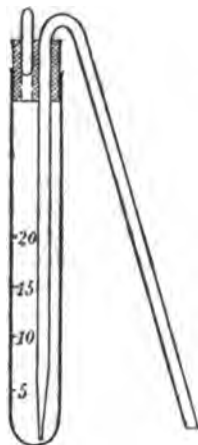


Fig. 73.

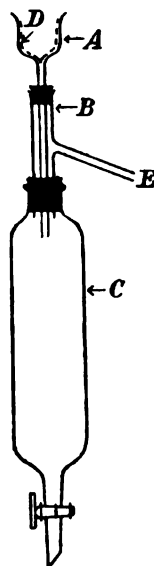


Fig. 74.

Man giebt 10 ccm des klaren geschmolzenen Fettes und 10 ccm HCl in das Reagensglas schließt mit einem gewöhnlichen Stopfen und schüttelt gut durch. Färbt sich die S. rot, so stellt man das Reagensglas in W. von 60°, läßt gut absitzen u. zieht dann mit Hilfe der Hebevorrichtung die rote S. ab. Dieses Verf. wird so oft wiederholt, bis die HCl farblos bleibt, und das übrigbleibende Fett zur Prüfung auf Sesamöl verwendet. (Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände 1898. 156—58. März. München. K. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genussmittel.) FROMM.

Edwin Dowzard, Eine schnelle polarimetrische Methode zur Bestimmung von Stärke in Mehl etc. (Fig. 74). Die Methode beruht auf der Hydrolyse der Stärke durch Malzextrakt und Messung der Drehung. Man rührt 1 g Mehl mit etwas k. W. an, setzt 35 ccm sd. W. zu, kocht $\frac{1}{2}$ Minute, kühlt auf 48° ab und versetzt mit

20 ccm einer mit Kaolin geklärten und filtrierten Lsg. von 50 g Malzextrakt in 500 ccm W. Man hält die Mischung 20 Min. auf 48°, kocht auf und filtriert. Zur Filtration benutzt man am besten den App. Fig. 74. Der Trichter *A* wird mit Leinwand *D* ausgelegt und mittels des Halses *B* eines Fraktionierkölchens mit dem Gefäß *C* verbunden. Bei *E* wird die Verb. mit der Luftpumpe angebracht. Man muß die Drehung der auf gleiche Weise behandelten Malzextraktlg. und des in der Stärke enthaltenen Dextrins abziehen. Um letztere zu bestimmen, verkleistert man 1 g Mehl, füllt mit W. auf 100 ccm auf, giebt 1 g Kaolin zu, kocht auf und filtriert durch ein trockenes Filter. Nach Abzug der Drehung des Malzextraktes u. des Dextrins erhält man die Drehung der Inversionsprodd. der Stärke. Die Drehung der Inversionsprodd. von 1 g Stärke in 100 ccm ist $+3^{\circ} 7'$ und entspricht 14,4 Teilstrichen der Zuckerskala. Nach den Beleganalysen ist die Methode fehlerfrei. (Chem. News 77. 107—8. 11/3.)

BODLÄNDER.

Adrian u. Trillat, Die Reaktion der Phosphorsäure auf Glycerin. Nach dem Verf. von PELOUZE durch Einw. von glasiger Phosphors. auf Glycerin bei 100° erhaltene Phosphoglycerins. ergab immer ein barythaltiges Prod., ebenso bei Zers. des Kaliumphosphoglycerats durch Weins. ein kaliumhaltiges Präparat. Die Einw. von H_2S auf das Blei- oder Kupfersalz führt Spaltung der Verb. unter Freiwerden von Phosphors. herbei. Die Phosphoglycerins. läßt sich nicht rein erhalten, weil die S. sich bei ihrer Konzentration zers. u. weil man saure Salze erhält, die in der Phosphoglycerins. gelöst bleiben. Die Phosphoglycerins. des Handels ist nur ein Gemenge von Phosphors., Glycerin, saurem Phosphoglycerat und einer schwankenden Menge von Phosphoglycerins. in wss. Lsg., wie dies Vff. aus Analysen entnehmen.

Vff. fanden ferner, daß beim Erhitzen von Lsgg. der Phosphoglycerinsäure bei Ggw. eines geringen Überschusses von Schwefels. Phosphors. u. Glycerin regeneriert wird; das Gleiche geschieht bei der Konzentration der S. im Vakuum. Nach dem Verf. von PORTES u. PRUNIER (J. Pharm. Chim. [5] 29. 393; C. 94. I. 1065) wächst die Ausbeute an Calciumphosphoglycerat mit der Zeit der Einw. der Komponenten auf einander. Ein Vergleich der Resultate, welche die Bestimmung der Phosphors. mittels Magnesiamixtur einerseits und mit Hilfe von Indikatoren, wie Vff. früher angegeben (S. 753), andererseits lieferte, führt sie zu dem Schlusse, daß der geringere Befund nach der letzteren Methode bei lange fortgesetzter Einw. von Phosphors. auf Glycerin auf die B. eines Diäthers von der Zus. $PO \cdot OH \cdot [O \cdot C_2H_4(OH)]_2$ zurückzuführen ist. Das Prod. ist neutral gegen Heliantin, zers. sich beim Erhitzen mit W. oder A. zu einer gegen Heliantin sauer reagierenden Substanz, nämlich Phosphors., wobei sich als Zwischenstufe Glycerinphosphors. bildet. Der Diäther wird sehr langsam durch Alkalicarbonat in der Kälte zu Phosphoglycerins. zerlegt. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 226—30. 1/3.)

PROSKAUER.

A. Stift, Bemerkungen über die Phloroglucinmethode zur Bestimmung der Pentosane. In seiner mit KOMERS gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit über die Rolle der Pentosane in der Rohzuckerfabrikation hat Vf. darauf hingewiesen (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. Landw. 26. 627; C. 97. II. 644), daß infolge der Arbeiten von WEIBEL u. ZEISEL, sowie von COUNCLER ein Hauptaugenmerk bei der Bestimmung der Pentosane auf die Reinheit des dazu zu verwendenden Phloroglucins zu legen sei. Selbst das Phloroglucin puriss. Merk enthält noch immer nicht unbeträchtliche Mengen Diresorcin, das nicht immer durch die gewöhnliche Prüfung mit Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure sicher nachgewiesen wird. Besser gelingt der Nachweis durch Zusatz von Schwefels. zu der zum Sieden erhitzten Lsg. in Essigsäureanhydrid. Nach ZEISEL läßt sich das Diresorcin entfernen durch Schütteln mit dem gleichen Vol. reinen Ä. (auf 20 g Phloroglucin 20 ccm Ä.) u. Waschen des Rückstandes mit Ä., bis obige Rk. ausbleibt. Das in den Ä. übergegangene Phloroglucin läßt sich

wieder gewinnen, indem man den Ä. abdestilliert u. den Rückstand mit kleinen Mengen Ä., wie oben angegeben, behandelt. Vergleichende Furfurolbestimmungen mit dem gereinigten und ungereinigten Präparat ausgeführt, ergaben mitunter zwar nicht unbeträchtliche Differenzen; dieselben können aber noch immerhin in den Kauf genommen werden, da sie unter 0,2%, lagen und nur bei der großen Menge von Furfurol liefernden Maiskleie 0,28% erreichten. Das gleiche gilt bei der Bestimmung von Arabinose. Um Rübenschnitte zu untersuchen, ist ihre äußerst feine Verteilung vor der Dest. mit Salzs. notwendig. Vf. gestattet daher auch ein mit Diresorcin verunreinigtes Phloroglucin, da die Rk. zwischen Furfurol und Phloroglucin so rasch erfolgt, daß das weit träger reagierende Diresorcin sich nicht mehr praktisch an der Kondensation beteiligen kann. — Die Prüfungen wurden mit frischen und ausgegauten Rübenschnitten, Maiskleie und Rapskuchen ausgeführt. — Bei unrichtig geleiteter Dest. wird der Fehler bis 1% an Furfurol betragen können. Zur Filtration empfiehlt Vf. den GOOCH'schen Tiegel. Eine sehr lange Trocknungsdauer (bis 24 Stdn.) übte auf die Zus. des Nd.'s gar keinen Einfluß aus. Die Bestimmung der Pentosane oder der Pentosen mittels Phloroglucin bietet demnach keine Schwierigkeiten. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 27. 19—27.) PROSKAUER.

Chassevant, *Über die Fällung des Harnstoffes durch Phosphorwolframsäure*. Die von PFLÜGER u. BLEIBTREU (PLÜGER's Arch. 44. 78; C. 88. 1427) angegebene Trennung des Harnstoffes von anderen stickstoffhaltigen Urinbestandteilen beruht auf der Fällung der letzteren durch eine salzsaure Lsg. von Phosphorwolframs., während der Harnstoff gelöst bleibt. Vf. hat gefunden, daß Harnstofflsgg. von 2% u. stärker mit diesem Reagens einen krystallinischen Nd. geben, u., macht auf die analytische Wichtigkeit dieser Beobachtung aufmerksam, die er weiter verfolgen will. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 255—56. 20/3. [23/2.]) RASSOW.

Gottfried v. Ritter, *Ervidierung*. FOLIN (Ztschr. physiol. Ch. 24. 224; C. 98. I. 351) hat behauptet, daß HOPKINS und Vf. niemals reine Harna. titriert hätten. Dem gegenüber verweist Vf. auf die Abhandlung HOPKIN's (Journal of Physiology and Bacteriology I. 456), aus der die Unrichtigkeit der Behauptung hervorgehe. Ferner habe Vf. niemals, weder im Harn, noch bei Verss. mit reiner Harna., die durch Salzs. aus dem Urat freigemachte Harna. titriert, sodann gewogen. Es handle sich bei seinen Verss. um den Nachweis, daß die Titration der Harnsäure dieselben Werte wie die Wägung der Harna. ergebe. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 410—11. 12/3. [11/1.] Prag. Med. chem. Inst. d. deutschen Univ.) SIEGFRIED.

Emil Abderhalden, *Die Bestimmung des Hämoglobins im Katzenblute*. Vf. hat Katzenhämoglobin dargestellt, welches leichter l. als Hundehämoglobin ist. Deshalb wird bei seiner Darst. der Blutkörperchenbrei nur mit dem gleichen Volum W. aufgelöst. Die vergleichenden Bestimmungen der Lsgg. von Hunde- und Katzenhämoglobin von gleichem Gehalte ergaben Übereinstimmung derselben, so daß zu Hämoglobinbestimmungen im Katzenblut nach der Methode HOPPE-SEYLER's Normallegg. von Hundehämoglobin verwendet werden können. (Ztschr. physiol. Ch. 24. 545—47. 12/3. 11/2. Basel. Lab. v. BUNGE.) SIEGFRIED.

H. Fonzes-Diacon, *Differentielle Reaktion der Kreosot- und Guajakolsorten*. ADRIAN hat ein einfaches Verf. angegeben, um den Gehalt der Guajakol- u. Kreosotarten des Handels an krystallisiertem Guajakol zu ermitteln. Das Verf. beruht auf der Färbung einer Lsg. von 0,5 g des Prod. in 1000 Tln. Lösungsmittel bei der Behandlung mit Na-Nitrit u. HNO₃. — Eine ähnliche Farbenskala, welche von orange-gelb bis grüngelb geht, kann man durch Behandeln von etwa 10 ccm der Lsgg., welche man durch Auflösen von 10 Tropfen des zu untersuchenden Guajakols und Kreosots in 1 l W. erhält, in einer Reihe von Röhren desselben Umfangs mit 2 ccm einer Lsg. von 0,5 g Kupfersulfat in 1000 Tln. W. u. mit 1 ccm einer 4%igen Cyan-

kaliumlsg. darstellen. Der Unterschied der Farben der verschiedenen Lsgg. ist sehr schön, u. kann man den Gehalt einer Kreosotsorte durch Vergleichen mit Typlsgg. mit genügender Genauigkeit bestimmen. In den Fll. entsteht allmählich eine Trübung. Man kann mittels obiger Rk. sogar ohne Typlsgg. erkennen, ob eine Kreosotsorte 12—25%, und ob eine Guajakolsorte 65—70% oder 85—90% enthält. Es genügt dazu, eine Spur des zu untersuchenden Prod. auf die Wand eines Glases zu bringen, W. zum Lösen und 2—3 ccm einer 4%igen Kupfersulfat- u. 1—2 ccm einer 4%igen KCN-Lsg. zuzusetzen. Es bilden sich dann sofort Streifen eines Nd., welcher im durchscheinenden Licht smaragdgrün für das Kreosot, graurot für das geringwertige und purpurrot für das gehaltreiche Guajakol ist. Man braucht diese Ndd. nur einmal gesehen zu haben, um ohne eine Vergleichslsg. den annähernden Wert des zu untersuchenden Prod. bestimmen zu können. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 191—92. 5/3.)

HESE.

J. Weisberg, *Neue Versuche als Beitrag zum Studium der warmen wässerigen Methode zur Bestimmung des Zuckers in den Rüben*. Vf. stellte sich folgende zwei Fragen zur Beantwortung: 1. Werden die polarisierenden Substanzen (der polarisierende Nichtzucker) in der Rübe bei der Analyse der warmen (oder kalten) wss. Digestion durch Bleiessig im Überschuß angewandt, ganz u. sicher ausgeschlossen? — 2. Beeinflusst das durch den unl. Teil der Pülpe eingenommene Volum (in 26,048 g Reibsel in einem Digestionskolben von 200 ccm) in der Praxis die Resultate der polarimetrischen Beobachtung in der Art, daß man dadurch gegenüber der Analyse derselben Pülpe mittels genau ausgeführter alkoh. Extraktion eine höhere Ausbeute an Zucker erhält? — Die angestellten Vers. führten zu folgenden Schlusfolgerungen: Die in richtiger Weise angewandte warme wss. Digestion liefert als Methode der Zuckerbestimmung in der Rübe dieselben Resultate, wie die genau ausgeführte alkoh. Extraktion. Betrachtet man die alkoh. Extraktion als eine exakte, so ist es die w. Digestion nicht minder: 1. weil die nach allen bekannten Regeln ausgeführten alkoh. u. wss. Digestionen vollständig übereinstimmen; — 2. weil das eingenommene Volum der 26,048 g Pülpe in dem Digestionskolben keineswegs die Polarisation dieser Methode beeinflusst, solange die Rüben nicht schon stark verwelt sind. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 40. 105—8. 9/3.)

HAESCKE.

Technische Chemie.

F. Foerster, *Über die Darstellung der Überchlorsäure und ihrer Salze mit Hilfe der Elektrolyse*. Die Untersuchung beschäftigt sich mit der elektrolytischen Oxydation von Chloraten zu Perchloraten an der Anode. Die Elektrolyse wurde mit Platinelektroden von je 12 qcm Oberfläche vorgenommen. Die entwickelten Gase wurden gesammelt und ihr Gehalt an Sauerstoff mit dem in der gleichen Zeit aus einem Knallgasvoltameter entwickelten, verglichen, wodurch die für den Oxydationsvorgang nutzbar gemachte Strommenge ermittelt wurde. Es ergibt sich, daß man bei nicht zu geringen Stromdichten mit steigender Konzentration der Lsg. immer bessere Stromausbeuten erzielen kann. Da die Lsg. nicht erhitzt werden darf, so eignet sich das in k. W. ll. Natriumchlorat besonders für diese Versuche. Man kommt so zu einer fast vollständigen Ausnutzung der Stromwirkung und des Chlorats. Das entstandene Natriumperchlorat kann mit Chlorkalium leicht in das swl. Kaliumsalz umgesetzt werden. Weniger günstig gestaltet sich die Ausbeute, wenn man von einer Kaliumchloratlsg. ausgeht. Die Perchloratbildung verläuft sowohl in neutraler wie in saurer Lsg. In alkalischer Lsg. dagegen findet nur im Anfange eine erhebliche Oxydationswirkung statt, die nach einiger Zeit wieder erlischt. Es scheint daher, daß die unmittelbare Gewinnung von Perchloraten aus Alkalichloriden mit Erfolg nicht durch-

zuföhren ist, da die als Zwischenprodukt entstehenden Chlorate nur in alkalischer Lsg. elektrolytisch gewonnen werden können. (Z. f. Elektrochemie 4. 386—88. 20/2. Dresden. Anorgan. Lab. der Techn. Hochsch.) MEYER.

Emil Wohlwill, *Über Goldscheidung auf elektrolytischem Wege*. Vf. hebt zunächst die Verdienste PETTENKOFER's um die Ausarbeitung der Goldscheidung hervor; dieser Forscher hat zuerst erkannt, daß bei der Scheidung mit Schwefels. stets Platin im Rückstande bleibt. Zur Gewinnung des letzteren hat PETTENKOFER vorgeschlagen, das Produkt der Schwefelsäurescheidung (Gold, Platin, Kupfer, Palladium) in Königswasser zu lösen, das Gold mit Eisenchlorür und das Platin mit Eisen auszufällen. Die gleiche Aufgabe wird von der Hamburger „Norddeutschen Affinerie“ auf elektrolytischem Wege gel. Vf. macht zu dem Verf., welches durch die Patente der Affinerie bekannt ist, Mitteilung über einige elektrotechnische interessante Wahrnehmungen, die sich bei der Ausarbeitung ergeben haben. Es wird zunächst, im Gegensatz zu anderen Publikationen hervorgehoben, daß eine neutrale Lsg. von Goldchlorid nicht als Elektrolyt anwendbar ist, da aus einer solchen zwar Gold durch den Strom gefällt wird, aber kein Gold an der Anode in Lsg. geht, vielmehr alles Chlor frei wird. Elektrolysiert man dagegen Salzsäure — auch äußerst verdünnte — zwischen Gold-elektroden, so tritt kein freies Cl an der Anode auf, und Gold l. sich auf. Wie Vf. ausführt, geht Gold von der Anode her nur dann in die chloridhaltige Lsg. über, wenn die Bedingungen für die Entstehung komplexer AuCl_4^- -Ionen gegeben sind, d. h. die Bildung von Verbb. der Form AuCl_4H , AuCl_4K etc. Deshalb wirkt auch ein Zusatz von Alkali in gleicher Weise wie ein Zusatz von HCl. Praktisch ergibt sich hieraus, daß eine vollständige Auflösung der Anode nur erfolgen kann, wenn stets im Verhältnis zur Stromdichte genügende Menge HCl in ihrer Nähe zur Verfügung steht. Anderenfalls wird sich Chlor entwickeln. Man kann also eine bei Steigerung der Stromdichte auftretende Cl-Entw. sofort durch Zusatz von HCl unterdrücken. Eine Erhöhung der Stromdichte, ohne die Konzentration der S. zu ändern, wird durch Erwärmen des Elektrolyten auf 60—70° ermöglicht. In diesem Verhalten liegt die Vorbedingung für eine Goldelektrolyse im großen Maßstabe. Die Rolle, die der S. zufällt, ist hier also jedenfalls eine wesentlich andere als bei anderen technisch verwertbaren elektrolytischen Prozessen. Die Goldabscheidung an der Kathode ist als ein sekundärer Vorgang zu betrachten:



Weitere Versuche des Vf's beschäftigen sich mit dem Defizit an Gold an der Kathode, welches stets konstatiert werden kann, wenn die Fl. freies Chlor enthält. Schließlich wird die Frage erörtert wie weit sich die Stromdichte an der Anode steigern läßt, ohne daß eine Unterbrechung des Lösungsvorganges stattfindet. In dieser Beziehung sei angeführt, daß man ohne Nachteile eine Stromdichte von 3000 Amp. pro qm anwenden könnte, daß man sich in der Praxis jedoch auf 1000 Amp. beschränkt, eine Stromdichte, welche die vollständige Aufarbeitung einer 4 Kilo wiegenden Goldplatte von 4 mm Dicke durch einen Strom von 308 Amp. in 15 Stdn. gestattet. Je höher die Konzentration der Lsg., desto fester haftet der Goldnd. an der Kathode, doch genügen 30 g Gold im Liter. Das Wachsen des meist grobkristallinischen Nd. findet gleichmäßig statt, und Kurzschlüsse sind nicht zu befürchten, so daß man die Elektroden ziemlich nahe zusammenbringen kann, wodurch man mit einem mäßigen Volum der kostbaren Lsg. auskommt. (Z. f. Elektrochemie 4. 379—85. 20/2.) MEYER.

Emil Wohlwill, *Über Goldscheidung auf elektrolytischem Wege*. (S. vorstehendes Ref.). Mit dem Golde gehen fast alle anderen Gemengteile an der Anode in den Elektrolyten über, ohne jedoch bei der niederen Spannung wieder mit gefällt zu

werden; auf diese Weise reichert sich der Elektrolyt mit Platin an. Letzteres wird als Platinsalmiak ausgefällt. Ebenso geht Palladium in die Lsg. über. Silber scheidet sich als Chlorsilber an der Oberfläche der Anode ab und fällt von dort zu Boden. Die Reinheit des elektrolytisch abgeschiedenen Goldes ist niemals unter 999,8, häufig 1000. Als Vorteile des elektrolytischen Scheidungsverfahrens führt Vf. die Beseitigung des Auftretens von gasförmigem Chlor und den äußerst geringen Säureverbrauch an. Auch der Stromverbrauch ist infolge der l. Anode und des geringen Widerstandes der Lsg. nicht sehr erheblich. Der Anwendung des Verf. auf alle möglichen Goldlegierungen steht nichts im Wege. Im Hinblick auf die zeitweise nötig werdende Ergänzung des Elektrolyten wurde die pro Ampèrestunde abgeschiedene Menge Gold bestimmt. Es zeigen sich hier die mannigfaltigsten Schwankungen. Die Ausbeute wechselt je nach Anodenqualität, Säurekonzentration und Temperatur, ist jedoch im allgemeinen höher als die Berechnung nach dem FARADAY'schen Gesetz erwarten läßt. Es liegt dies, wie Vf. ausführt, an einem recht erheblichen Abfallen von Gold in festem Zustande, aber feinsten Verteilung, an der Anode. Vf. nimmt an, daß dieses abfallende Gold erst sekundär an der Anode gebildet wird, d. h. daß neben den Anionen mit dreiwertigem Gold eine gewisse Anzahl mit einwertigem Gold in die Lsg. übergehen, daß sich an der Anode auch Goldchlorür bildet, welches sofort wieder in Chlorid und Gold zerfällt. Thatsächlich kann die Anwesenheit von Chlorür bald nach Beginn der Elektrolyse überall im Bade nachgewiesen werden, und zwar am deutlichsten an der Anode. Ein Teil des Chlorürs entgeht hier der Zers. und wird erst an das Kathode zerlegt, wodurch sich das dort beobachtete Plus an Gold erklärt. Wie einige Versuchsreihen zeigen, ist die Stromdichte von hervorragendem Einfluß auf das Zahlenverhältnis der an der Anode entstehenden drei- und einwertigen Goldionen. Es wurde ausnahmslos eine Abnahme sowohl des Anodenverlustes wie des Niederschlages (an der Kathode) und demgemäß das Zurücktreten der einwertigen Gold-Ionen neben den dreiwertigen mit dem Wachsen der Stromdichte konstatiert. Dementprechend nimmt mit wachsender Stromdichte auch die Schlammbildung an der Anode ab; die Menge des Goldes, welche sich aus dem elektrolytischen Prozeß als nicht in Lsg. gehend ausscheidet, ist also eine geringere. (Z. f. Elektrochemie 4. 402—9. 5/3.)

MEYER.

K. Komers u. A. Stift, *Über die Rolle der Pentosane in der Rohzuckerfabrikation. (Ein Beitrag zur Kenntnis der organischen Nichtzuckerstoffe.)* Im Anschluß an die erste Abhandlung (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 26. 627; O. 97. II. 644) und an die vorläufige Mitteilung der Vff. (S. 354) wird in vorliegender Veröffentlichung das nähere über den Verlauf der Verss. berichtet. Die angeführten Analysenprotokolle zeigen, daß die Pentosane durch die Operationen der Säftereinigung zum weitaus größten Teil aus den Säften entfernt werden, und daß im weiteren Verlauf der Fabrikation, also auf der Verdampfstation, die Pentosane nicht die geringste Zers. erleiden, nachdem auch in der Füllmasse, auf 100 Tle. Zucker gerechnet, wie im Dicksaft 1,1 Tle. Pentosane enthalten sind. Sie reichern sich also je nach der Konzentration des jeweiligen Zwischenprod. in entsprechender Weise im Saft an, wobei sie höchstens nur den vierten Teil der organischen Nichtzuckerstoffe ausmachen. Beim Ausschleudern der Füllmasse in der Zentrifuge bleibt der größte Teil der Pentosane in dem entstandenen Rohzucker zurück, so daß demnach die organischen Nichtzuckerstoffe desselben zum größten Teil aus Pentosanen bestehen. Nur ein geringer Anteil derselben geht bei der Zentrifugenarbeit in den Grünsirup über, macht dann die weiteren Stadien der Nachproduktenarbeit mit, um sich sodann endlich nunmehr in den Melassen abzulagern. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 27. 6—19.)

PROSKAUER.

Bibliographie.

- Acetylen** in Wissenschaft und Industrie. Centralorgan für die Gesamtinteressen der Acetylen- u. Carbidtechnik. Herausgegeben von M. ALTSCHUL u. K. SCHEEL. Halle a. S. 4. — Jahrgang I: 1898—1899 (24 Nrn.). Mark 16.
- Bailey, G. H.**, The Tutorial Chemistry. Edited by W. BRIGGS. Part II: Metals. London 1898. 8. 380 pg. cloth. Mark 3,70.
Part I: Non Metals. 1896. 234 pg. cloth. Mark 3,70.
- Boudréaux, C. H.**, Traité élémentaire de Manipulations chimiques. 3. édition. Tome I. Paris 1898. 8. 216 pg. av. figures. Mark 2,20.
- Friedländer, S.**, Einleitung in die Photochemie. Eine Einführung in das Studium der Chemie und Photochemie. Weimar 1898. 8. XII u. 200 SS. Leinenband. Mark 6.
- Garrett, F. C.**, und **Harden, A.**, Elementary Course of practical organic Chemistry. London 1898. 8. 80 pg. cloth. Mark 2,20.
- Georgevics, G. v.**, Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinnstfasern. Teil II: Gespinnstfasern, Wäscherei, Bleicherei, Färberei, Druckerei, Appretur. Wien 1898. gr. 8. IX u. 354 SS. mit 47 Abbildungen. Mark 9.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1895—1898. 298 und 363 SS. mit Abbildungen. Mark 16.
- Gill, A. H.**, Handbook of Oil Analysis. Philadelphia 1897. 8. 139 pg. cloth.
- Hell, G.**, Pharmazeutisch-technisches Manuale. Anleitung zur rationellen Darstellung pharmazeutischer Präparate, Composita u. Hilfsartikel, zur Bereitung officineller und nichtofficineller Arzneimittel, sowie zum richtigen Betriebe der pharmazeutischen Nebenindustrie. 4. Auflage. (2 Teile.) Teil I: Pharmazeutischer Teil. Troppau 1898. gr. 8. VI u. 627 SS. Mark 8,50.
- Hensel, J.**, Brot aus Steinen durch mineralogische Düngung der Felder. Zugleich eine kurzgefasste Chemie für Laien, Landwirte und Chemiker. Leipzig 1898. gr. 8. 48 SS. Mark 1.
- Hollrung, M.**, Handbuch der chemischen Mittel gegen Pflanzenkrankheiten. Herstellung und Anwendung im Großen. Berlin 1898. gr. 8. XII und 178 SS. Leinenband. Mark 4,50.
- Kloepfer, E.**, Untersuchungen über die Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks und des Chilesalpeters. Beitrag zur Stickstofffrage. Essen 1898. 8. 59 SS. mit Abbildungen. Mark 1.
- Minet, A.**, L'Electro-Chimie. Production électrolytique des Composés chimiques. Paris 1898. 8. 168 pg. av. figures. Mark 2,20.
- Roscoe, H. E.**, und **Schorlemmer, C.**, Treatise on Chemistry. New edition, completely revised by H. E. ROSCOE, assisted by G. COLMAN and A. HARDEN. Volume II: Metals. London 1898. 8. 1204 pg. with illustrations. cloth. Mark 32,50.
Volume I: The non-metallic Elements. 1894. 886 pg. with 1 portrait and 374 illustrations. cloth. Mark 21,80.
- Sammlung elektrotechnischer Vorträge.** Herausgegeben von E. VOIT. Band I. Heft 5 u. 6: **Heinke, C.**, Die Hauptbegriffe der Gleich- u. Wechselstromtechnik, unter Berücksichtigung mechanischer Hilfsvorstellungen. Stuttgart 1898. gr. 8. SS. 191—254 mit 22 Abbildungen. Mark 2.
Band I. Heft 1—4. 1896—1897 mit 41 Abbildungen. Mark 4.
- Sanford, P. G.**, Explosifs nitrés. Traité pratique concernant les propriétés, la fabrication et l'analyse des Substances organiques explosibles nitrées, y compris les Fulminates, les Poudres sans fumée et le Celluloïd. Traduit, revue et augmenté par J. DANIEL. Paris 1898. 8. VIII et 236 pg. av. figures. Mark 5,30.
- Speyers, L. C.**, Textbook of physical Chemistry. New-York 1897. 8. VII and 224 pg. with figures. cloth. Mark 11,30.
- Van't Hoff, J. H.**, Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie (gehalten in Berlin 1896—1897). Heft I: Die chemische Dynamik. Braunschweig 1898. gr. 8. XI u. 252 SS. mit 63 Holzschnitten. Mark 6.
- Williams, R. P.**, Elements of Chemistry. Boston 1898. VIII and 412 pg. with illustrations. cloth. Mark 6.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band I.

Nr. 16.

20. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rich. Abegg, *Über die an verdünnten Lösungen ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen u. ihre Beziehungen zu den Theorien der Lösungen.* Seit den Unters. von NERNST und ABEKG über die Methoden der genauen Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung (Z. physik. Ch. 15. 681; 18. 658; C. 95. I. 416; 96. I. 353) sind mehrere Arbeiten über die kryoskopischen Methoden u. ihre Resultate veröffentlicht worden. Die Zahlen von JONES sind hauptsächlich deshalb unzuverlässig, weil auf die Temperatur des Kältebades u. ihren Einfluss auf die Konvergenztemperatur nicht Rücksicht genommen wurde. LOOMIS hat die Methoden wesentlich verbessert. Auch seine Bestimmungen sind aber nicht einwandfrei. Es ist der Einfluss des Rührens auf die Temperatur von LOOMIS nicht genügend berücksichtigt worden. Dafs die Menge des aus W. ausgeschiedenen Eises keinen Einfluss auf den Thermometerstand besitzt, kann nicht als Beweis dafür angesehen werden, dafs bei den Versuchsbedingungen von LOOMIS die Konvergenztemperatur mit der Gefriertemperatur zusammenfiel. Die Arbeiten von WILDERMANN und LEWIS sind schon von LOOMIS kritisiert worden, und seine Einwände erscheinen auch dem Vf. berechtigt. Die Methode von PONSOT enthält zahlreiche Verbesserungen. Trotzdem ist auch sie nicht einwandfrei, weil die Temperatur oder Zus. der in jedem Falle angewandten Kryohydrate nicht angegeben wird. Auch scheint PONSOT das sehr wichtige Klopfen des Thermometers unterlassen zu haben. Sehr empfehlenswert ist das Verf. von RAOULT, der als Kältebad Ä. anwendet, welches durch einen regulierbaren Luftstrom auf konstante Temperatur gebracht wird.

Die Abweichungen von den Gasgesetzen sind bei gleicher molekularer Konzentration im allgemeinen um so gröfser, je höher das Molekulargewicht ist. Es sind deshalb bei Legg. von Rohrzucker schon bei ziemlich geringen Konzentrationen Abweichungen von den theoretischen Werten zu erwarten. Auch die meisten Elektrolyte haben ein höheres Molekulargewicht als die bekannteren Gase; es kommt hinzu, dafs bei ihnen durch die Dissociation eine wesentliche Verstärkung des osmot. Druckes herbeigeführt wird, so dafs bei ihnen in noch höherem Grade Abweichungen von den Gasgesetzen in verd. Legg. zu erwarten sind. Trotzdem zeigen Legg. zwischen 0,0049 und 0,1165 Grammolekülen Chlorkalium im Liter Gefrierpunktserniedrigungen, die von den nach der Theorie von ARRHENIUS zu erwartenden sich fast gar nicht unterscheiden. Bei Legg. von Nichtelektrolyten, Rohrzucker, A., Harnstoff u. Weins. hat die molekulare Gefrierpunktserniedrigung den theoretischen Wert $1,83^\circ$ noch bei Konzentrationen bis 0,0422, 0,257, 0,0353 u. 0,0303.

Die Dampfdruckbestimmungen von DIETERICI scheinen mit der Theorie von ARRHENIUS in Widerspruch zu stehen. Es lassen sich indes genaue Bestimmungen der Dampfdruckerniedrigungen nur bei ziemlich konzentrierten Legg. anstellen, und eine Extrapolation aus dem Gebiete 1,0—0,1 auf unendlich kleine Konzentration ist unzulässig. Die aus den Werten von LOOMIS berechneten Werte der Dampfdruckerniedrigungen sind um 29% höher als die von DIETERICI gefundenen. Das läfst darauf schliessen, dafs letztere durch einen konstanten Fehler verunstaltet sind. Ob man die Dampfdruckerniedrigung direkt misst oder aus der Gefrierpunktserniedrigung

berechnet, ist theoretisch irrelevant, da die Beziehung zwischen beiden Größen hypothesenfrei ist. Da die sicher zu bestimmenden Gefrierpunkterniedrigungen eine Bestätigung der Theorie von ARRHENIUS geben, kann aus den unsicheren Dampfdruckerniedrigungen kein Einwand gegen diese Hypothese abgeleitet werden. (WIEDEMANN'S ANN. 64. 486—506.)

BODLÄNDER.

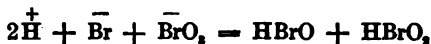
A. Ladenburg, *Über Racemie*. I. Partielle Racemie. Zur Entscheidung der Frage nach der Existenz von Verbb. unvollständiger Spiegelbilder wurde das Verhalten der Salze einer aktiven Base mit einer inaktiven spaltbaren S. geprüft. Wenn teilweise Racemie nicht besteht, mußte das Chininsalz der i-Pyroweinsäure ein Gemenge der nicht enantiomorphen, also physikalisch ganz verschiedenen Salze der d- u. l-S. sein und sich durch Krystallisation in seine Bestandteile zerlegen lassen. Dies mußte um so mehr der Fall sein, als von dem Chininsalz der i-S. 3,2 Tln., von dem Salz der d-S. 4,2 Tln. in 100 Tln. A. von 18° l. sind. Da eine Trennung durch Krystallisation nicht erfolgt, bleibt nur die Annahme, daß das d- und das l-Salz gleich l. sind; dann ist es aber ein Widerspruch gegen andere Beobachtungen, daß zwei sich nicht verbindende Stoffe in gemeinsamen Legg. eine geringere Löslichkeit besitzen, als in getrennten Legg. Es kommt zum Beweise der racemischen Natur der Salze der i-S. hinzu, daß es einen deutlich verschiedenen F., 174—175°, von dem F. des Salzes der d-S., 169—171°, besitzt. Das i-pyroweinsäure Chinin hat in der Nähe von 70° einen Umwandlungspunkt, da bei dieser Temperatur Salz von deutlicher, wenn auch schwacher Rechtsdrehung krystallisierte.

II. Racemie bei Flüssigkeiten. Daß auch fl. racemische Verbb. existieren, hat der Vf. früher durch die Wärmeentw. bewiesen, die beim Vermischen von d- u. l-Coniin auftritt. Der Einwand, daß auch in anderen Fällen, z. B. bei Ä. und CS₂, bei der Vermischung Erwärmung stattfindet, ist nicht stichhaltig, weil in diesem Falle erhebliche Kontraktion erfolgt. Ohne Eintritt einer Volumänderung oder einer chem. Bindung erwärmen sich Fl. beim Vermischen nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 524—28. 28/3.)

BODLÄNDER.

R. Greig Smith, *Flockung als Hilfsmittel der Laboratoriumsarbeit*. II. (Vgl. J. Soc. chem. Ind. 16. 871; C. 98. I. 170.) Der Vf. diskutiert die Ursachen, welche die B. von Suspensionen u. ihre Störung durch Zusätze verursachen. Er neigt dazu, die B. der Suspensionen durch die Entstehung loser Verbb. der suspendierten Stoffe mit dem W. zu deuten, u. ihre Aufhebung durch die stärkere Bindung des W. seitens der zugesetzten Stoffe, die auch ihrerseits Hydrate bilden. Daß durch den Referenten (Jahrb. f. Mineral. 1893. II. 147; Nachr. von der kgl. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1893. Nr. 7. 267; C. 98. II. 905) der Zusammenhang zwischen der Klärwirkung und der elektrolytischen Dissociation der klärenden Stoffe nachgewiesen ist, ist dem Vf. entgangen. (J. Chem. Soc. Ind. 17. 117—18. 28/2. Newcastle Section [27/1.*].) BODL.

Winifred Judson u. J. Wallace Walker, *Die Reduktion der Bromsäure und das Gesetz der Massenwirkung*. Es wurde die Geschwindigkeit der Reduktion von Broms. durch Bromwasserstoff untersucht. Die Rk. ist in Ggw. von viel Schwefels. bimolekular, in Abwesenheit von Schwefels. tetramolekular. Das stimmt mit den Schlüssen überein, welche NOYES (Z. physik. Ch. 19. 598; C. 98. I. 1252) aus den Vers. über die Reduktion der Broms. durch Jodwasserstoff gezogen hat. Eine meßbare Zeit wird nur durch die Rk.:



in Anspruch genommen, während die bromige u. unterbromige S. momentan durch den Bromwasserstoff zers. werden. Die Reduktion der Broms. durch Jodwasserstoff erfolgt 58,5-mal so rasch, als durch Bromwasserstoff; deshalb beeinflusst denselben B.

aus Broma. durch Jodwasserstoff den Verlauf dieser Rk. nicht merklich. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 64. [17/3.*])
BODLÄNDER.

C. A. Soch, *Fraktionierte Krystallisation*. Es wurde die Löslichkeit folgender Salzpaare: KCl u. KNO₃, NaCl u. NaNO₃, NaCl u. KNO₃, NaCl u. KCl in W. bei 25° u. 80° u. in wss. A. bei 25° bei verschiedenen Mischungen der Salze festgestellt. Es wird diskutiert, nach wie viel Umkrystallisationen eine Trennung der Salze bis zu einem gewissen Grade erreicht werden kann. (The Journ. of Physical Chem. 2. 43—50. Januar. Cornell-Univ.)
BODLÄNDER.

Oliver W. Brown, *Verteilung von Merkurichlorid zwischen Toluol und Wasser*. Es wurde bei 24° das Verteilungsverhältnis von Legg. von 0,0221—0,3344 g in 5 ccm W. festgestellt. Das Verhältnis der Konzentration in W. C₁ zur Konzentration in Toluol C₂ sinkt bei steigender Konzentration von 16,4—12,7. Dagegen ist das Verhältnis C₁^{1/4}: C₂ nahezu konstant 11. Es ist noch nicht bestimmt, ob die Zahl ϵ für Merkurichlorid in wss. Legg. 1,1 ist. (The Journ. of Physical Chem. 2. 51—52. Jan. Cornell-Univ.)
BODLÄNDER.

Ph. A. Guye u. L. Friderich, *Über die Bestimmung der Zähigkeitskoeffizienten*. Für die schnelle, genaue Bestimmung der Zähigkeit von Fl. eignet sich der App. von OSTWALD ausgezeichnet. Als Kalibrierungsfl. eignet sich Bzl. von konstantem F. Es wird eine Tabelle mitgeteilt, mit Hilfe welcher man zwischen 0° u. 30° direkt die zu einer bestimmten Ausflußzeit gehörigen Werte von $\frac{\eta}{d}$ für das Bzl. ablesen kann.

Die Konstante des App. k ergibt sich dann aus der Beziehung $k = \frac{\eta}{t d}$ worin t die Ausflußzeiten sind. Für eine andere Fl. ist der Zähigkeitskoeffizient $\eta = k d t$. Für Äthylenbromid, CS₂, Chlf., Pentan, Hexan u. Jodäthyl wurden mit dem OSTWALD'schen App. die Werte von η in sehr guter Übereinstimmung mit den von THORPE und RODGER gefundenen Zahlen ermittelt. Die Zähigkeiten eignen sich gut zur Identifizierung u. Unterscheidung von Fl. ähnlicher Konstitution, da die Zähigkeitskoeffizienten meist weiter auseinander liegen, als die D. So ist für Pentan u. Hexan das Verhältnis der D. 0,631 : 0,659 = 1 : 1,05, das Verhältnis der Zähigkeitskoeffizienten ist 0,00236 : 0,00310 = 1,00 : 1,13. Für o-, m- und p-Xylol ist D. 0,8932 : 0,8812 : 0,8801 = 1,01 : 1,00 : 1,00, dagegen η = 0,00805 : 0,00620 : 0,00642 = 1,13 : 1,00 : 1,03. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 164—68. 5/3. Genf. Univ.-Labor.)
BODLÄNDER.

John Waddell, *Einige überraschende Vorlesungsversuche mit Indikatoren*. Gewisse Farbenrkk. von Indikatoren sind sehr von dem Medium abhängig, in welchem die Rk. erfolgt. Der Vf. glaubt, daß in allen Fällen abnormer Färbungen die Ursache in der Beeinflussung der elektrolytischen Dissociation zu suchen ist. Cyanin in Essigs. wird durch A. oder Aceton gebläut, durch W. entfärbt. Methylorange wird in essigsaurer Lsg. durch A. oder Aceton gelb, durch W. wieder rot. p-Nitrophenol ist in Ammoniak tiefgrün. Setzt man Aceton u. Ä. hinzu, so verschwindet die Farbe, um auf Zusatz von W. oder A. wieder aufzutreten. Phenolphthalein und Corallin wird durch Ammoniak in Aceton nicht gefärbt, wohl aber auf Zusatz von W. Werden bei diesen Rkk. statt Essigs. und Ammoniak Salzs. und Kalilauge verwendet, so treten die abnormen Erscheinungen nicht auf. (Chem. News 77. 131. 25/3. Cornell-Univ.)
BODLÄNDER.

Friedrich Brandstätter, *Über das Vermeiden von lästigen oder schädlichen Folgen bei chemischen Schulversuchen*. Vf. bespricht die zweckentsprechende Anstellung einiger Vers., welche bei den häufig primitiven Einrichtungen der chemischen Schulräumlichkeiten nicht ganz gefahrlos sind.

Darst. des Cyangases: Ein an einem Ende stumpf ausgezogenes und zugeschmolzenes Glasrohr von 12 cm Länge und 8 mm Weite wird 2 cm hoch mit gepulvertem Quecksilbercyanid beschickt und an der Flamme erhitzt. Das alsbald entweichende Gas wird an der Mündung des Rohres entzündet und brennt, bis alles Cyanid zers. ist, mit der charakteristischen purpurnen Färbung, während an den kälteren Teilen des Rohres der Anflug von Hg auftritt.

Darst. des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes: In eine Eprouvete von 16–18 cm Länge u. 20–25 mm Weite bringt man ein bohnergroßes Stück gelben Phosphors u. 5–6 cm hoch mäÙig konz. Kalilauge u. gieÙt darüber etwas Ä. Man verschließt mit einem einfach durchbohrten Kork, der das Gasableitungsrohr trägt. Den unteren Teil der Eprouvete steckt man in eine Blechbüchse von 6–7 cm Länge und 3–3,5 cm Durchmesser und füllt den Zwischenraum mit feinem Sand aus. Beim Erhitzen verdampft zunächst der Ä. und verdrängt die Luft. Das dann entweichende Gas wird in eine Schale mit W. geleitet.

Darst. des nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes: Vf. benutzt die eben beschriebene Eprouvete, bringt in dieselbe etwa 1,5 g Zinkphosphid, das man durch Erhitzen von 3 Tln. Zinkstaub mit 1 Tl. rotem Phosphor im bedeckten Tiegel als schwarzes, zusammenhängendes Pulver erhält, u. 5 cm hoch W. darüber. Man verschließt mit doppelt durchbohrtem Kork, der ein bis fast auf den Boden reichendes Trichterrohr und ein Gasableitungsrohr trägt, und giebt durch das Trichterrohr einige Tropfen Schwefels. Das sich so in kleinen Mengen entwickelnde Gas leitet man in mit W. gefüllte, in einer pneumatischen Wanne liegende Eprouvetten.

Darst. des Chlors u. Versuche mit demselben: Vf. empfiehlt hinter der Gasentwickelungsflasche ein mit Hähnen versehenes Gabelrohr einzuschalten. Das eine Gabelende führt zunächst in einen mit W. gefüllten ERLÉNMEYER'schen Kolben, um die Darst. des Chlorwassers zu demonstrieren, und darnach in einen Kolben mäÙig konz. Natronlauge. Zur Sicherheit wird von diesem Kolben aus noch ins Freie abgeleitet. Das andere Gabelende dient zum Füllen der für die Vers. bestimmten Flaschen, Cylinder etc. Beim Füllen mit Cl verschließt Vf. die Öffnung der Kolben, Cylinder, etc. mit Schwämmen, die mit Natronlauge getränkt sind. —

Endlich beschreibt Vf. noch einen einfachen Absorptionsvers. für leicht von W. absorbierbare Gase, welche auf die Schleimhäute schädlich einwirken. (Z. physik.-chem. Unterr. 11. 65–68. März. Pilsen.)

HAEFCKE.

Anorganische Chemie.

T. C. Porter, Notiz über die Flüchtigkeit des Schwefels. Bei 100° findet in einem guten Vakuum eine merkliche Dest. des Schwefels statt. Der Dampf kondensiert sich zu hellgelben Tröpfchen, die zuweilen 10 Tage aufbewahrt werden können, ehe sie in die rhombische oder monokline Modifikation übergehen. Bei gewöhnlicher Temperatur beobachtete der Vf. keine Verflüchtigung von Schwefel in einem guten Vakuum. — DEWAR erinnert daran, daß er (Proc. Royal Soc. London 14. 7; C. 94. I. 573) schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Abkühlung eines Teils eines evakuierten Gefäßes mittels flüssiger Luft eine sichtbare Dest. des Schwefels konstatiert hat. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 65–66. [17/3.*]) BODL.

Ad. Vandenbergh, Methoden zur Darstellung von Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HI) im gasförmigen Zustand für Laboratoriumszwecke. I. Chlorwasserstoffsäure. Gewöhnlich bereitet man sich im Laboratorium gasförmige HCl durch Eintropfen von H₂SO₄ in starke Salzsäure. Da die Salzs. des Handels aber meist geringe Mengen Chlor u. Eisenchlorid enthält, so ist die entwickelte HCl durch diese leichtflüchtigen Substanzen verunreinigt. Dieser Übelstand läßt sich nach Vf. nun

leicht beseitigen, wenn man der Salzs. etwas schwefels. Eisenoxydul zusetzt. Dasselbe nimmt das Cl auf und reduziert gleichzeitig das Fe_2Cl_6 . Bei der Prüfung der HCl auf Cl mit Jodstärkepapier muß man übrigens das HCl-Gas in destilliertes W. leiten u. in diese Lsg. das Papier bringen. Läßt man direkt das HCl-Gas auf das Jodstärkepapier einwirken, so bekommt man stets Blaufärbung, die aber auf Oxydation von gebildeter HCl beruht.

II. *Chemisch reine Brom- und Jodwasserstoffdure in gasförmigem Zustande.* Die Darst. mit Hilfe organischer Substanzen ist zu verwerfen, da dabei stets, wenn auch geringe Mengen flüchtiger organ. Substanzen entstehen. Um einen gleichmäßigen Gasstrom zu erzielen, bereitet man sich auf bekannte Weise zunächst mit Hilfe von Phosphor wss. Lsgg. der betreffenden SS. u. läßt diese aus einem Tropftrichter auf in einem Kolben befindliches Phosphorsäureanhydrid tropfen. Die so bereitete HJ ist anfangs durch freies J verunreinigt. Dasselbe kann leicht durch Waschen mit einer Lsg. von Jodcalcium entfernt werden. Zum Trocknen der HBr und HJ bedient man sich gleichfalls des P_2O_5 . (Maandbl. naturw. 22. 35—36. 28/2. Gent.) MUHLERT.

B. Nasini, F. Anderlini und R. Salvadori, *Gas der Thermen von Abano, der boraxführenden Soffionen von Toscana und die brennbaren Gase des bologneser Appennin.* (Mit 6 Tafeln.) Die ausführliche Arbeit hat die Aufsuchung von Argon und Helium in den Erdemanationen zum Zweck und führt zu den folgenden Resultaten: Das Gas der Thermen von Abano enthält 2% Argon und geringe Mengen Helium, bezogen auf den Gesamtstickstoff, oder $1\frac{1}{2}\%$, bezogen auf das Ausgangsgas. Die Gase des bologneser Appennins enthalten 3% Argon und kein Helium. Die boraxführenden Soffionen von Laderello endlich enthalten 2% Argon und 1% Helium. Alle letztgenannten Zahlen beziehen sich auf den Gesamtstickstoff. Die Soffionen von Laderello stellen demnach eine reine Heliumquelle dar, welche Vff. zu weiteren Unterss. dieses Elementes ausnützen wollen. Vff. halten spektroskopische Bestimmungen für unerläßlich und Messungen der Wellenlängen der gesehenen Strahlen für sehr erwünscht bei der Bestimmung von Argon und Helium. (Gaz. chim. ital. 28. I. 81—153. 22/3. [17/12. 1897.] Padua. Univ. Ist. di Chim. generale.) FROMM.

James T. Conroy, *Einige weitere Versuche betreffend die Darstellung von Cyaniden.* In Fortführung der früheren Versuche (J. Soc. Chem. Ind. 15. 8; C. 98. I. 694) bemühte sich der Vf., ein Verf. ausfindig zu machen, um Cyanide aus Rhodaniden darzustellen. BOWER (E. P. 8330 u. 8381 von 1895. 361 von 1896) hat beim Erhitzen von Kupferrhodanid mit Eisen ein Gemenge von Kupfersulfid u. Ferrocyanid erhalten. Es gelang, ein Verf. zu finden, bei welchem die Rkk. in Lsgg. erfolgen, so daß nicht Krystallisation der Salze und deren Schmelzen erforderlich war. Statt durch Kupfer wurde dem Rhodanid der Schwefel durch Eisen entzogen. Billigstes Ausgangsmaterial ist die Lsg. von Calciumrhodanid. Erhitzt man eine Lsg. von Rhodankalium oder Rhodancalcium mit Eisenfeilspänen, so erfolgt keine Rk. Diese tritt erst ein, wenn man der Lsg. Ferrochlorid zusetzt. Bei 140—150° C. erfolgt dabei die Umsetzung:



Die Umsetzung erfolgt um so geschwinder, je feiner verteilt das Eisen ist. Am besten wirkt Eisen, welches durch Erhitzung von Eisenoxyd (blue billy) im Leuchtgasstrom dargestellt wird. Die Erhitzung der Rhodanidlsg. mit dem Eisen u. dem Eisenchlorid erfolgt in einem horizontalen Gußeisencylinder, in dem sich ein Rührwerk um eine horizontale Axe dreht. Der Druck in der Autoklave stieg auf 50—60 Pfund. Eine Umsetzung von fast der theoretischen Menge wurde in $5\frac{1}{2}$ Stunden erreicht.

Zur Darst. von Ferrocyanalkalien aus dem Prod. kann man entweder das Eisencyanür durch Alkalien in Lsg. bringen, wobei das Schwefeleisen zurückbleibt, oder man kann das Schwefeleisen mit S. ausziehen u. das Eisencyanür dann mit Alkalien behandeln. Bei der Extraktion durch Alkalien oder Alkalicarbonate geht für je drei oder vier Äquivalente Schwefeleisen ein Äquivalent Alkali in Form einer wl. Verb. von Alkali mit Schwefeleisen verloren. Der Verlust beträgt etwa 22%, und verhindert die Anwendung des kostspieligen Ätzkalis. Wendet man Ätznatron an, so erhält man ein Ferrocyanatrium, welches sehr gut krystallisiert und Prismen oder Rhomboeder bildet. Man kann aber auch zweckmäßig zuerst das Schwefeleisen mit Salzs. in Lsg. bringen. Allerdings entsteht hierbei mehr Eisenchlorür als für die kontinuierliche Durchführung des Verf. erforderlich ist; der Verlust an S. ist aber weniger teuer als der an Ätzalkali. Das nach Extraktion des Schwefeleisens zurückbleibende reine Eisencyanür wird ohne Verluste durch Ätzkali in Ferrocyanalkalium verwandelt. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 98—103; 28/2. Liverpool Section [26/1.*].)

BODLÄNDER.

Leonard Dobbin, *Notiz über die Reaktion von Cyaniden mit Thiosulfaten*. Verreibt man Cyankalium mit einer äquimolekularen Menge Thiosulfat zu einer breiigen M., so beginnt schon nach 20 Minuten deutliche B. von Rhodanid. Nach einer Woche ist nur noch eine geringe Menge Thiosulfat und gar kein Cyanid mehr nachzuweisen. Es findet fast vollständig die Bk. statt:



(Chem. News 77. 131. 23/3.)

BODLÄNDER.

José Rodriguez Mourelo, *Über die Eigenschaften des phosphoreszierenden Strontiumsulfids*. Vf. hat untersucht, ob stark phosphoreszierendes Strontiumsulfid, wenn es mit nicht phosphoreszierenden Körpern, wie Strontium-, Barium- u. Calciumsulfat vermengt wird, diesen seine Phosphoreszenzeigenschaft mitteilt. Die beiden Prodd. wurden sehr sorgfältig gemischt, gesiebt etc. Es ergab sich, daß die M. in gleichförmiger Weise phosphoreszierend wird, daß aber die Intensität und Erregbarkeit des Leuchtens geringer wird, als beim Sulfid allein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 904—6. [21/3.*] Madrid. Ecole des Arts et Métiers.)

HESSE.

Bohuslav Brauner, *Beiträge zur Chemie des Thoriums*. Thoriumoxalat ist in einer Lsg. von Ammoniumoxalat ll. Man erhält aus der Lsg. Hydrate der Doppeloxalate $Th(C_2O_4)_2 + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$ und $Th(C_2O_4)_2 + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$. Das Ammoniumthoroxalat wird durch W. zersetzt und ist nur l., wenn überschüssiges Ammoniumoxalat zugegen ist. Das Heptahydrat geht an mäßig feuchter Luft in das Tetrahydrat über. Dieses verliert sein W. in vollkommen trockner Luft. Durch die Löslichkeit des komplexen Salzes hat man ein Mittel, Thor von anderen seltenen Erden zu trennen. Es ergibt sich die Regel, die Neigung zur B. komplexer Oxalate ist um so größer, je kleiner die Basizität der Erde ist. Da Thorium von den seltenen Erden am wenigsten basisch ist, so bildet es am leichtesten l. komplexe Oxalate. Je weniger basisch eine Erde ist, um so leichter wird ihr Oxalat durch Salpeters. oxydiert. Auch hierauf läßt sich eine Methode zur Reinigung des Thoriums gründen. Aus einer Lsg. von Ammoniumthoroxalat wird durch Oxals. ein saures Thoriumoxalat $H_2Th_2(C_2O_4)_4 + 9H_2O$ gefällt. (Proceedings Chem. Soc. 1897, 98. Nr. 191. 67—68; [17/3.*].)

BODLÄNDER.

Bohuslav Brauner, *Über das Atomgewicht von Thorium*. In dem nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Doppeloxalat wurde das Verhältnis von Thor-dioxyd zu Oxalsäure bestimmt und daraus das Atomgewicht des Thoriums berechnet.

Als Mittelwert ergab sich die Zahl 232,42, die der von KRÜSS und NILSON gefundenen sehr nahe liegt. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 68—69. [17/3.*])

BODLÄNDER.

Bohnslav Brauner, Über die zusammengesetzte Natur des Ceriums. Das Cer aus Cerit ist von einem Element begleitet, dessen höheres Oxyd gelbe, und dessen niederes weisse Salze giebt. Dies Element kann angereichert werden, wenn man die Hauptmenge des Ceriumsulfats durch A. ausfällt. Durch mehrfache Fraktionierung erhielt der Vf. Oxalate, deren Analyse zu Atomgewichten führt, die von 140,25 auf 130,70 sinken. Gleichzeitig sinkt der Gehalt an aktivem Sauerstoff in dem durch Glühen entstandenen Oxyd. Er sinkt von 4,64 auf 3,21. Wenn der aktive Sauerstoff vollständig dem Cerium angehört, müßte das Atomgewicht des fremden Elementes 110 sein. — Das Funkenspektrum der niedrigsten Fraktionen wies keine anderen Linien auf, als die des Ceriums. Terbium kann nicht der Bestandteil sein, der die Farbe der niedrigeren Fraktionen verursacht, weil seine Ggw. das Atomgewicht erhöhen müßte. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 69—70; [17/3.*])

BODLÄNDER.

Bohnslav Brauner, Über Praseodidym und Neodidym. Durch fraktionierte Krystallisation aus Legg. von Ammonnitrat stellte der Vf. reines Oxyd von *Praseodidymium* her. Das Atomgewicht ist 140,95; sein niedrigeres Oxyd Pr_2O_3 hat hellgrüne Farbe. Die Salze sind grün und geben die Absorptionsbanden $\lambda = 5968$, 5895, 4812, 4693 und 4447. Das Trichlorid giebt ein charakteristisches Funkenspektrum. Es wurden folgende Salze des Trioxyds untersucht: $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$. Das Sulfat mit 8 W. ist nach VERBA isomorph mit dem Yttriumsulfat, $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, und anderen Sulfaten dieses Typus. Dieser Umstand und die geringe Löslichkeit des Oxalats in Ammoniumoxalat beweist, daß die Formel des niedrigeren Oxyds Pr_2O_3 und nicht Pr_2O_4 oder Pr_2O_5 ist.

Das höhere Oxyd Pr_2O_5 wird durch Erhitzen des Nitrats auf 440° oder durch Schm. mit Salpeter bei 400° erhalten. Es ist tief schwarz und wird in feiner Verteilung dunkelbraun. Es wurde bisher nur ein basisches Sulfat $2\text{Pr}_2\text{O}_5 \cdot \text{SO}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und ein basisches Acetat $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Pr}_2\text{O}_5\text{H}_2$ analysiert. Das Tetroxyd entwickelt mit verd. SS. Sauerstoff, und die Leg. reduziert nicht Permanganat. Es entwickelt bei Behandlung mit konz. Salpeters. und Schwefels. ozonhaltigen Sauerstoff und mit Salzs. Chlor. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird es unter Entwicklung von Sauerstoff reduziert. Während diese Rkk. dafür sprechen, daß das Superoxyd zum Typus der Ozonide, z. B. PbO_2 , gehört, steht es nach einer anderen Rk. dem Wasserstoffsuperoxyd nahe. Es giebt nämlich mit Ä., verd. Schwefels. und Chromtrioxyd intensive Blaufärbung. Der Vf. meint, daß hier der erste Fall vorliege, in welchem ein Superoxyd zu den Ozoniden und gleichzeitig zu den Antozoniden zu rechnen ist. Das basische Acetat des Tetroxyds giebt ebenfalls die Blaufärbung mit Ä. und Chroms. und reduziert Permanganat.

Das *Neodidymium* giebt die Absorptionsbanden λ 7283, 7080, 6905, 6368, 6279, 6247, 5788, 5323, 5211, 5097, 5063, 4693 u. 4280. Das Atomgewicht des Neodidyms ist 143,63; das niedrigere Oxyd Nd_2O_3 hat gelbrote Farbe. Das höhere Oxyd enthält etwas mehr Sauerstoff als der Formel Nd_2O_5 entspricht. Neodidym giebt zwei Reihen von Salzen; das Acetat des höheren Oxyds ist fast weis. Das Neodidym des Vf. enthielt, nach der Stärke der Praseodidymlinien beurteilt, 2,9% Praseodidym. Da beide Elemente etwas mehr Sauerstoff aufnehmen, als den Formeln Pr_2O_5 und Nd_2O_5 entspricht, hält es der Vf. für wahrscheinlich, daß sie noch weiter gespalten werden können, und daß die reinsten Metalle Oxyde Pr_2O_6 und Nd_2O_6 geben würden. Es würde dann die achte Reihe des periodischen Systems folgende Gestalt annehmen:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd
133	137,4	138,2	139,7	141	143,6.

(Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 70—72; [17/3.*].)

BODLÄNDER.

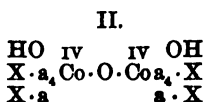
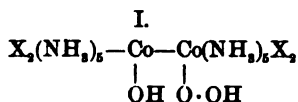
W. Hittorf, Über das elektromotorische Verhalten des Chroms. Für seine Verss. verwendete Vf. geschmolzenes, kohlenfreies Metall, welches durch Reduktion mittels Al hergestellt war. Die Bruchflächen zeigten bis zu 4 qmm große Krystallflächen. Bei hellgrauer Farbe zeigte das Metall schönen Metallglanz u. leitete die Elektrizität gut. Die zur Feststellung des elektromotorischen Verhaltens des Chroms ausgeführten Verss. lassen verschiedene Zustände desselben erkennen. Vf. unterscheidet einen aktiven und einen inaktiven Zustand. Im inaktiven Zustand ist es ein edles Metall, es reduziert kein anderes Metall aus der Lsg. seiner Salze, steht am Ende der Spannungsreihe beim elektronegativen Pt u. löst sich durch den Strom als Chroms. Im aktiven Zustand nimmt es unmittelbar hinter dem Zink in der Spannungsreihe Stellung und verdrängt die Metalle, welche elektronegativer sind, aus ihren Salzen. In diesem Zustande löst es als Anode sich in Salzs. zu Chromchlorür. In einem dritten Zustande, bei welchem es die mittlere Verbindungsstufe giebt, liegen seine Eigenschaften zwischen den vorstehend angegebenen. Im inaktiven Zustand verbindet es sich nicht mit freiem Jod, selbst wenn dieses in statu nascendi ist. Im aktiven entzieht es das Jod dem Wasserstoff und vereinigt sich damit. Der Zustand, den das Chrom annimmt, wird von der Temperatur und den Flüssigkeiten bestimmt, welche dasselbe berühren. Der aktive Zustand scheint nach Vf.'s Unterss. der ursprüngliche zu sein, da eine frisch hergestellte Bruchfläche ihn besitzt. Er ändert sich aber an der Luft in gewöhnlicher Temperatur langsam u. geht in den inaktiven über. Der Wechsel erfolgt schneller, wenn das Metall als Anode eines elektrischen Stromes mit den austretenden Anionen in Berührung kommt, u. zwar um so rascher, je stärker der Strom, je größer also die ausgeschiedene Menge der Anionen ist. Der inaktive Zustand ist nach Vf.'s Unterss. in niederer Temperatur an der Luft, wie in den Salzlsgg. beständig. Steigerung der Temperatur bringt aber in letzteren den aktiven in vielen Fällen zurück. Bei Berührung mit den Wasserstoffverb. der Halogene erfolgt dies bei der geringsten Temperaturerhöhung. Auf die Wasserstoffsäuren folgen in dieser Beziehung die Chlorsalze der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, welche bei 100° die Rückkehr der Aktivität bewirken, sodann die Chlorverb. von Metallen der Magnesiumgruppe, und zuletzt der leicht reduzierbaren Metalle. Der aktive Zustand, welcher so wiedergewonnen wird, bleibt nach der Trennung und Erkaltung einige Zeit lang bestehen und scheint um so haltbarer zu sein, je höher die Temperatur des Wechsels war. Die Sauerstoffsalze sind mit Ausnahme der SS. H_2SO_4 und $C_2H_2O_4$ nicht im stande, der Chromanode den aktiven Zustand wiederzugeben. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 71. 193—212. 10/3.) HAEFCKE.

O. F. Wiede, Die Alkalisalze der Überchromsäure. Vf., der vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2178; C. 94. II. 997) die Darst. salzartiger Verb. der Überchroms. mit Pyridin und Anilin beschrieben hat, teilt jetzt eingehende Vorschriften zur Bereitung von *Alkalisalzen der Überchromsäure* mit. Das NH_4 -Salz, $NH_4 \cdot CrO_4 + H_2O_2$, ist bei sehr niedriger Temperatur aus äther. Überchromsäurelsg. und einer ebensolchen NH_4 -Lsg. unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen erhältlich; es bildet ein violett-schwarzes Pulver von deutlich krystallinischer Struktur, das, vor Feuchtigkeit geschützt, bei 0° einige Tage haltbar ist; allmählich nimmt es jedoch eine gelbe Farbe an u. wandelt sich schließlich vollständig in Ammoniumdichromat um; rasch erhitzt, verbrennt es mit lautem Zischen zu Chromoxyd und Stickoxyden, in Eiswasser l. es sich mit violettbrauner Farbe und gegen Lakmus neutraler Rk.; die konz. Lsg. zerfällt jedoch bald unter Entw. von O und B. von Dichromat; in

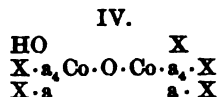
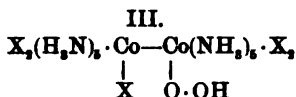
A., Ä., Lg. oder OHOCl_2 ist das Salz unl. Bei der Einw. von NH_3 entwickelt sich anfangs Gas, beim Arbeiten in der Kälte läßt sich das l. c. beschriebene Chromtetroxydammoniak isolieren; verd. Schwefels. verursacht, nach vorübergehender B. einer indigoblauen Leg., Zerfall in Chromisalz. Salze von Metallen wie Ba, Pb oder Ag scheiden aus der wss. Leg. violettbraune Ndd. ab, die sich unter Gasentw. bald in Chromate umwandeln; FeCl_3 giebt eine grasgrüne Färbung, die beim Erwärmen oder Stehenlassen unter O-Entw. in gelb umschlägt; FeSO_4 erzeugt, während Gasblasen aufsteigen, sofort eine gelbe Leg.; KMnO_4 liefert eine blutrote Fl., aus welcher beim Ansäuern O entweicht, und MnO_2 sich abscheidet. — Das analoge *K-Salz*, $\text{KCrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$, dessen Herstellung wegen der größeren Zersetzlichkeit noch diffiziler ist, als die des NH_4 -Salzes, wird als violettes, undeutlich krystallinisches Pulver erhalten, das äußerst explosiv ist; so erfolgt Detonation, wenn das Salz, auf dem Thonteller ausgebreitet, sich einige Grade über 0° erwärmt, oder wenn die in einem Reagensglase befindliche Substanz durch die Hand angewärmt wird. — Die Isolierung eines Na-Salzes in reinem Zustande gelang überhaupt nicht. — Das in den Salzen enthaltene H_2O_2 sieht Vf. als Krystallwasserstoffsuperoxyd an; auch die Überchroms. vermag sich mit H_2O_2 zu verbinden zu einem Körper, der in Eiswasser mit intensiv rotvioletter Farbe l. ist; in der bekannten blauen äther. Leg. ist dagegen das *Anhydrid der Überchromsäure*, Cr_2O_6 , neben H_2O_2 , anzunehmen; die früher beschriebenen Salze der S. mit organischen Basen besitzen anscheinend nicht die Fähigkeit, H_2O_2 zu addieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 516—24. [12/3.] München.) STELZNER.

H. N. Morse und H. B. Arbuckle, *Eine Neubestimmung des Atomgewichts von Zink*. RICHARDS und ROGERS (Z. anorg. Ch. 10. 1; Chem. News 73. 226; C. 95. II. 888; 96. II. 150) haben gezeigt, daß das durch Glühen von Zinknitrat erhaltene Zinkoxyd gewisse Mengen von Sauerstoff und Stickstoff hartnäckig zurückhält. Es mußte deshalb an dem von MORSE und BURTON (Amer. Chem. J. 10. 311; C. 88. 1167) bestimmten Atomgewicht des Zinks eine Korrektur angebracht werden. Es wurden von dem durch Dest. gereinigten Zink gewogene Mengen über das Nitrat in das Oxyd verwandelt. Dieses wurde gewogen, durch Behandlung des Oxyds mit verdünnter Schwefels. im Vakuum wurden die okkludierten Gase abgeschieden, gemessen und analysiert. Ohne die Korrektur für den Gasgehalt ergab sich das mittlere Atomgewicht des Zinks aus dem Verhältnis $\text{Zn} : \text{ZnO}$ zu 65,328. Der Gasgehalt für je 1 g Zinkoxyd variierte zwischen 0,258 u. 0,329 ccm. Der Sauerstoffgehalt des Gases variierte zwischen 13,82 u. 35,28%. Daß der Sauerstoff bei der Erhitzung leichter entweicht, als der Stickstoff, ergibt sich aus den Verss. nicht. Nitrid bildet sich beim Erhitzen des Nitrats nicht, was daraus hervorgeht, daß die Schwefels. kein Ammoniak aufnahm. Nach Korrektur für den Gasgehalt ergibt sich für das Atomgewicht des Zinks die Zahl 65,457. (Amer. Chem. J. 20. 195—202. März. Johns Hopkins Univ.) BODLÄNDER.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XII. Mitteilung. Über Oxykobaltiate und Anhydrooxykobaltiate von Alb. Mylius*. Als Oxykobaltiate bezeichnet man die braun bis braunschwarz gefärbten ersten Einwirkungsprodd. von Sauerstoff auf ammoniakalische Legg. von Kobaltosalzen. Dieselben sind hauptsächlich von FRÉMY, GIBBS und VORTMANN studiert worden. Ihre Zus. entspricht der Formel $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)_6\text{X}_4 + \text{aq}$. Ihre Konstitution ist nach VORTMANN im Sinne der Formel I., nach JÖRGENSEN im Sinne der Formel II. zu deuten.

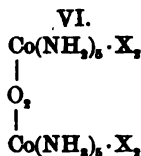
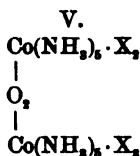


Als Anhydrooxykobaltiake bezeichnet VORTMANN grüne Umwandlungsprodd. der Oxykobaltiake. Sie entsprechen der Formel $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ und werden von VORTMANN nach III., von JÖRGENSEN nach IV. formuliert.

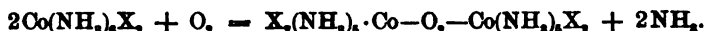


Vf. geht bei seinen Betrachtungen über die Konstitution dieser beiden Verbindungsklassen von den Anhydrooxykobaltiaken aus. Das Nitrat dieser Reihe $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot (\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_6$ wird durch wss. schweflige S. quantitativ in 1 Mol. Aquopentamminnitrat und 1 Mol. Kobaltosalz gespalten. Diese Rk. spricht dafür, daß wie in den Oxodiiimidooktamindikobaltsalzen (S. 770) die Co-Atome durch Sauerstoff verbunden sind, und zwar macht die sehr leichte Zersetzlichkeit dieser Verb. unter Auftreten freien Sauerstoffs die Anwesenheit einer Bindung durch O_2 höchstwahrscheinlich, so daß die Formulierung V. die geeignetste ist.

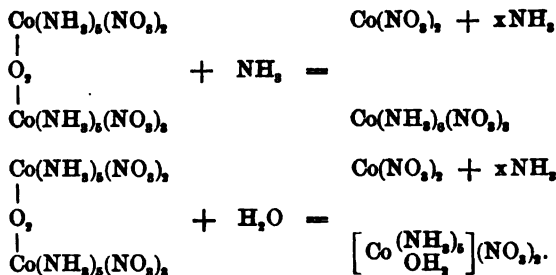
Die Oxykobaltiake erscheinen, wie ihr Verhalten gegen schweflige S. zeigt, als Additionsprodd. von Sauerstoff an Pentamminkobaltsalze. Für diese Reihe wird die Formel VI. aufgestellt.



Hiernach verläuft der erste bei der Einw. von Sauerstoff (Luft) auf ammoniakal. Kobaltlsgg. sich abspielende Prozeß in seiner Haupttrichtung derart, daß in der Verb. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ durch Sauerstoff NH_3 verdrängt wird:



Dieser Prozeß kann auch umgekehrt verlaufen, wie sich bei den Anhydrooxykobaltiaken nachweisen läßt. Dieselben geben beim Behandeln mit NH_3 Hexamminkobaltsalz neben Aquopentamminsalz:



Analoge Spaltungsreaktionen können durch solche Reagenzien veranlaßt werden, welche das Auftreten von freiem NH_3 nicht verhindern, wie Cyankalium und Alkalinitrite, während SO_2 in anderem Sinne einwirkt (s. o.).

Die von VORTMANN angegebene Zers. des Oxykobaltianitrats beim Erhitzen in das Nitrat der sog. gelben Aquopentamminreihe konnte Vf. nicht beobachten. Siehe weiter unten.

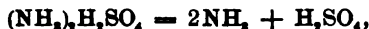
Experimenteller Teil. Anhydrooxykobaltamminsalze. *Anhydrooxykobaltiaknitrat*, $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_4$. 50 g Kobaltcarbonat werden in 220 ccm Salpeters. 1:2 gel. u. 200 g Ammoniumnitrat zugesetzt. Man fügt 600 ccm 20% ig. NH_3 zu und saugt einen kräftigen Luftstrom durch die Fl., bis nur noch schwacher NH_3 -Geruch wahrnehmbar. 36—48 Stdn. die schwarze Fl. wird in einer Schale dem Luftzug ausgesetzt, wobei sich innerhalb 5—6 Tagen das grünschwarze Salz in dickem Brei ausscheidet. Es wird mit 1 Vol. Salpeters. (1,393) und 2 Vol. H_2O versetzt, filtriert u. aus Salpeters. umkrystallisiert. Fast schwarze, glänzende Nadeln. Ausbeute 15 g. — Chlorid. $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ durch Verreiben des Nitrats mit konz. HCl . Lange, grüne Nadeln. — Die Einw. von NH_3 auf das Anhydrooxykobaltiaknitrat ergibt Hexamminkobaltinitrat. Das Filtrat von diesem scheidet mit HCl versetzt Chloropentamminkobaltichlorid neben einer sehr kleinen Menge eines schwarzen Salzes ab. (s. Einleitung.) — Cyankalium liefert ein im trockenen Zustande rotes, pulveriges Cyanid, welches mit Silbernitrat umgesetzt ein unl. Silberkobaltcyanid u. Hexamminkobaltinitrat lieferte. Die Spaltung vollzieht sich demnach mit RON ähnlich wie mit NH_3 . Schweflige S. l. das Anhydrooxykobaltiaknitrat zu einer roten Fl. Konz. HCl scheidet aus dieser Leg. Chloropentamminkobaltichlorid (1 Mol.), $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, aus, während im Filtrat nur Kobaltosals (1 Mol.) enthalten ist. Beim Eindampfen der schwefligsauren Leg. im Vakuum mit oder ohne HNO_3 scheidet sich Aquopentamminkobaltinitrat $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}](\text{NO}_3)_2$ aus. Dies Verhalten beweist, daß im Anhydrooxykobaltiaknitrat die beiden Kobaltatome verschiedene Funktion besitzen, daß das eine gegen negative Reste zweiwertig, das andere als dreiwertig anzunehmen ist, wie in der in der Einleitung gegebenen Konstitutionsformel zum Ausdruck kommt.

Oxykobaltamminsalze. Behandelt man Oxykobaltamminnitrat gerade so mit SO_2 wie das Anhydrosalz, so geht fast die Gesamtmenge in Kobaltsalz über; hierin liegt ein wichtiger Unterschied zwischen Anhydrooxy- u. Oxykobaltiaknen, was in der Konstitutionsformel des letzteren (s. Einleitung) zum Ausdruck kommt. — Zur Darst. des *Oxykobaltamminnitrats*, $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_4$, wurden 200 g Kobaltnitrat in 250 g W. gel., die sd. Leg. in 850 g NH_3 (0,927) gegossen und noch 5 Minuten stark erwärmt. Die Leg. wird etwas abgekühlt, filtriert u. nach dem Erkalten 4—5 Stdn. Luft durchgeleitet. Die abgeschiedenen schwarzen Krystalle werden mit NH_3 u. A. gewaschen. Wird dieses Salz auf 110° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, so ergab sich im Gegensatz zu VORTMANN (s. Einleitung) folgendes Resultat: Ein Teil des Salzes wird vollständig zers. unter Abscheidung von Kobaltoxyd, der andere Teil giebt Hexammin- und Pentamminsalz neben geringen Mengen Imidohexamminsalz (Melanosalz). Der k. wssg. Auszug des Reaktionsprod. giebt, mit konz. HCl versetzt, einen braungelben, krystallinischen Nd., der beim Auflösen in W. schwarzes Salz zurückläßt. Die erhaltenen Legg. wurden zur Entfernung von gewöhnlichem Pentamminsalz mit konz. HCl versetzt, wobei sich Chloropentamminchlorid abschied. Das Filtrat hiervon ergab Hexamminsalz gemischt mit Aquopentamminsalz. Beide Salze können durch sehr häufiges Auskochen mit HCl von einander getrennt werden. Ein solches Gemisch hat wahrscheinlich auch VORTMANN in dem von ihm als gelbes Aquopentamminchlorid angesprochenen Prod. in Händen gehabt. (Z. anorg. Ch. 16. 245—67. 19/3. Zürich. Univ.-Lab.)
MEYER.

Luigi Sabbatani, Einige Beobachtungen über das Cuprammonsulfat und Chlorür. (Zweite Mitteilung.) (Vgl. Ann. Chim. Farm. 26. 337; C. 97. II. 610.) Durch sd. W. wird das Cuprammonsulfat in erster Phase nach der folgenden Gleichung zers.:



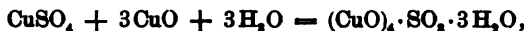
Wird das Kochen fortgesetzt, so entwickelt sich weiter NH_3 durch Dissociation des Ammoniumsulfats:



die freie H_2SO_4 l. Kupferoxyd:



und das Kupfersulfat verbindet sich mit Kupferoxyd:



so daſs als Endprod. ein basisches Kupfersulfat entsteht: $(\text{CuO})_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Analog zersetzt sich bei der gleichen Rk. Cuprammonchlorür, so daſs das Endprod. das basische Chlorür $(\text{CuO})_4 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist. — Während sich Cuprammonsulfat in wenig W. klar l., wird die Lsg. in viel W. sofort trübe. Wahrscheinlich wird in erster Phase Kupferoxydhydrat gebildet:



dann aber wirkt das Oxydhydrat auf das Ammonsulfat weiter ein, so daſs ein sehr stark basisches Salz, $(\text{CuO})_{10} \cdot \text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, entsteht. Das letztere Salz kann als eine Verb. von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit $9\text{Cu}(\text{OH})_2$ aufgefaſst werden. — In einem letzten Abschnitt würdigt Vf. die therapeutische Verwertung des Cuprammonsulfats an der Hand der von ihm beobachteten chemischen Thatsachen. (Ann. di Farmacoterap. e Chim. 1898. 1—15. Jan. [August.] Turin. Lab. f. pharmaz. Chem. u. Toxikolog.) FROMM.

F. H. van Leent, *Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn in Gegenwart der Metalle der Eisengruppe*. Chromnitrat, Aluminiumnitrat und Ferrinitrat machen das Stannioxyd löslich, Nitrate anderer Metalle nicht. Demnach wird Stannioxyd durch die Nitrate der Oxyde M_2O_3 l. gemacht, durch die Nitrate der Oxyde MO aber nicht. Das Zinnoxyd bildet ferner in diesen Fällen eine l. Modifikation der sog. Metazinna. und gehört zur Klasse der von VAN BEMMELEN Hydrogel's genannten Verbb. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 86—93. [Nov. 1897.] Amsterdam.) FROMM.

Organische Chemie.

Berthelot, *Chemische Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung. Stickstoffverbindungen in Gegenwart von Stickstoff*. Bei der Ausdehnung der früheren Unters. auf stickstoffhaltige Verbb., und zwar auf *Methylamin*, *Dimethylamin*, *Trimethylamin*, *Äthylamin*, *Normalpropylamin*, *Isopropylamin*, *Allylamin*, *Anilin*, *Methylanilin*, *Benzylamin*, *Toluidine*, *Pyridin*, *Piperidin*, *Äthylendiamin*, *Propylendiamin*, *Phenylendiamin*, *Benzidin*, *Nikotin*, *Acetamid*, *Glykollamin*, *Sulfocarbamid*, *Acetonitril*, *Benzonitril*, *Tolunitril*, *Benzyleyanid*, *Aldoxim*, *Phenylhydrazin*, *Nitromethan*, *Nitroäthan*, *Nitrobenzol*, *Pyrrol*, *Indol*, *Indigotin*, *Azobenzol* und *Albumin* ergaben sich folgende allgemeine Resultate: 1. Die meisten N-haltigen organischen Verbb., welche der Unters. unterzogen wurden, binden bei Einw. der elektrischen Entladung eine neue Menge N. Es bilden sich auf diesem Wege Polyamine, Polyamide u. kondensierte Derivate. Diese Absorption wird sogar beobachtet bei einem Produkt mit so hohem Molekulargewicht wie das *Albumin*, welches Resultat besonders interessant ist wegen der Rolle dieser Verb. bei den lebenden Wesen. Einige Ausnahmen wurden beobachtet: *Äthylamin*, *Allylamin*, *Phenylhydrazin*, *Sulfocarbamid*, *Äthylendiamin* u. *Propylendiamin*, bei welchen die Menge des N fast stationär blieb. *Methylamin* und *Nitromethan* geben N ab, wahrscheinlich, weil sie nur ein O-Atom enthalten. Die stickstoffreichen Diamine fixierten nur wenig oder keinen N.

2. Die Stickstoffverbb. der Fettreihe verlieren beim Binden des Stickstoffs ungefähr so viel Wasserstoff, wie die KW-stoffe u. AA. derselben Reihe. Bei *Methyl*-, *Äthyl*- u. *Propylamin* beträgt der Verlust ca. drei Atome H, bei *Allylamin* und bei *Propylen*- und *Äthylendiamin* zwei Atome H. Es bilden sich dabei Verbb. von einander ähnlicher Formel, deren cyklischer Charakter um so ausgeprägter ist, je

größer die Anzahl der C-Atome des ursprünglichen Moleküls ist. Ausnahmen bilden in dieser Beziehung die sauerstoffreichen Verbb., wie Nitroäthan und Glykollamin. Die Verbb. der Benzolreihe, Pyrrol und Indol, verlieren keinen H bei der Absorption des N, auch nicht die KW-stoffe und Phenole dieser Reihe. Pyridin giebt nicht H ab, während Piperidin beim Absorbieren des N den Überschufs an H verliert.

3. Der Vergleich der aus den Gliedern einer Reihe (z. B. KW-stoffe, AA., Basen) mit gleichem C-Gehalt entstehenden Polyamine ergibt interessante Resultate. Zur Darlegung dieser Verhältnisse sind in der folgenden Zusammenstellung alle Formeln der entstandenen Verbb. auf vier Atome N bezogen. Die Formeln bedeuten keine rationellen Formeln, sondern nur das Atomverhältnis der Elemente dieser Polyamine:

	Aminoderivate von:		
	KW-stoff	Alkohol	Primärer, sekundärer und tertiärer Base
Methanreihe:	$2(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2)$ oder $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$	$2(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ oder $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

	Aminoderivate vom:			
	KW-stoff	Alkohol	Primären Amin	Diamin
Äthanreihe:	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_4$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_4$
Propanreihe:	$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}_4$	$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_4$
Allylreihe:	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_4$	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4$	—

Für dasselbe Gewicht an N wird also die Kondensation des Kohlenstoffs vom Derivat des KW-stoffs zu dem des A. (Ausnahme: Methanreihe) u. von dem Derivat des A. zu dem des primärenamins (Ausnahme: Äthanreihe) größer. Die Kondensation ist beim Diamin doppelt so groß, als beim entsprechenden Monoamin.

4. Der Vergleich isomerer Körper ergibt, daß die beiden Propylamine sich gleich verhalten wie die Propylene, die Propylalkohole und -aldehyde. Ebenso verhalten sich Tolunitril und Benzylcyanid, die beiden Phenylendiamine und die drei Toluidine. Benzylamin (primäre Base) absorbiert schlechter als Toluidin, Methylanilin dagegen besser, wie wenn der Phenyl- und Methylrest zusammenwirkten. Über den letzteren Punkt spricht Vf. noch eingehender (vgl. Original). — 5. Eine allgemeine Beziehung besteht zwischen den Verbb., welche den N durch einfache Addition ohne Elimination von H addieren. Mögen diese Verbb. aus KW-stoffen, Alkoholen, Aldehyden, SS. oder Basen erhalten sein, sie verhalten sich stets als Amine oder Amide. Die aus dieser Thatsache sich ergebenden Folgerungen über die Sättigung der Elemente und über die Konstitution der entstehenden Verbb. erörtert Vf. noch eingehender. In keinem Falle kann die entstandene Stickstoffverb. aus dem Ausgangsmaterial durch einfachen Ersatz von H durch NH , N oder NH entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 775—93. [14/3.*]) HESSE.

P. Biginelli, Über die Methode zur Reinigung von Acetylen von A. Bergé und A. Reychler. Das Acetylen soll nach BERGÉ u. REYCHLER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 218; C. 97. I. 632) vom Phosphor durch eine Lag. von HgO , befreit werden. Beim Durchleiten des Acetylens durch Sublimatlag. soll nach BERGÉ u. REYCHLER keine Verb. beider Prodd. mit einander entstehen. Vf. zeigt indessen, daß Acetylen

mit HgCl_2 in HCl -Lsg. eine Verb. eingeht, welche der Formel $\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{HgCl}$ entspricht, in abgeplatteten Nadeln, F. 129—130°, krystallisiert u. wl. in W. u. A. ist. Die Verbindung $\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{HgCl}$ l. sich in Alkalien und wird beim Kochen dieser Lsg. zers. unter B. der *Diacetylenverbindung des Quecksilberoxyds* (*Diacetihuro di mercurio*), $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{HgO}$, bläulichweißes Pulver, unl. in NH_3 , l. in SS , welches bei 230° heftig explodiert. Beim Kochen mit W. erleidet die Verb. $\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{HgCl}$ eine komplizierte Zers., bei welcher die neue Verbindung $\text{OH} : \text{CH} \cdot \text{HgCl}$, weißes Pulver, unl. in W., welches mit Alkalien schwarz wird, entsteht. (Ann. di Farmacoterap. e Chim. 1898. 16—20. Lab. chim. della Sanità Pubblica.) FROMM.

L. Henry, *Über verschiedene aliphatische Nitroverbindungen*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 1—26; C. 98. I. 192.) FROMM.

Pauwels, S. J., *Über einige Derivate des primären Nitropropanes*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 27—49; C. 98. I. 193.) FROMM.

C. Harries und T. Haga, *Über die beiden inaktiven 2,4-Diaminopentane*. Wie das Vinyl-diacetonaminooxim, je nach den Versuchsbedingungen, bei der Reduktion zwei verschiedene stereoisomere Aminopiperidine liefert (LIEBIG's Ann. 294. 336; C. 97. I. 655), so läßt sich auch das *Acetylaceton-dioxim*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$, zu zwei stereoisomeren 2,4-Diaminopentanen reduzieren, deren Verschiedenheit die Formeln I. und II. erläutern. — Löst man Na u. A. in der Siede-



hitze auf das Dioxim einwirken, so gewinnt man ein 2,4-Diaminopentan als wasserklare, an der Luft rauchende Fl. vom Kp_{11-12} . 41—42°. — Chlorhydrat, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Lange Prismen. — Diacetylverb. Große, dicke Prismen; F. 163°; fast unl. in Ä. — Dibenzoylverb., $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$. Blättchen; F. 189°. — Führt man die Reduktion mit Na-Amalgam und 80%ig. Essigs. in der Kälte aus, so erhält man ein Gemisch der eben beschriebenen Base mit einem zweiten 2,4-Diaminopentan, welches sich durch die Diacetylverb. trennen ließe. Die ölige Diacetylverb. der neuen Substanz gab beim Erhitzen mit konz. HCl auf 150—160° ein zerfließliches Chlorhydrat, aus welchem eine Dibenzoylverb., $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ — Nadeln vom F. 189° — erhalten wurde. Das obige und dieses Benzoylprod. schm. bei derselben Temperatur, sind jedoch nicht identisch, da der F. eines Gemisches von beiden weit tiefer, bei 158°, beobachtet wurde. — Die freie Base ist, wie die w. o. beschriebene, eine farblose, an der Luft rauchende Fl.; Kp_{9-10} . 29—30°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 550 bis 551. 28/3. [17/3.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

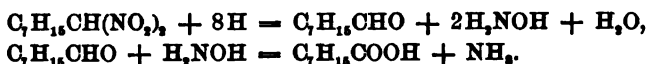
R. A. Worstall, *Direkte Nitrierung der Paraffine*. I. Es wird allgemein angenommen, daß bei der Behandlung von Petroleumdestillaten mit Salpeters. nur die aromatischen KW-stoffe u. die Naphtene nitriert werden, u. daß die zurückbleibenden gesättigten aliphatischen KW-stoffe nicht nitriert werden. KONOWALOW (C. r. d. l'Acad. des sciences 114. 26; C. 92. I. 278) fand, daß beim Erhitzen von Paraffinen im geschlossenen Rohr mit Salpeters., D. 1,075, sekundäre u. tertiäre, nie primäre Nitroverb. entstanden. Der Vf. stellte fest, daß Nitrierung auch bei Erhitzung mit Salpeters. ohne Druck erfolgt, und daß dabei primäre Mononitroverb.

neben Dinitroverb. entstehen. Es lassen sich die Paraffine vollständig nitrieren. Bei der Dest. tritt starke Zers., namentlich der Dinitroverb. ein.

Normalhexan aus pensylvanischem Petroleum wird durch rauchende Salpeters., Salpeters. von D. 1,42 u. durch Salpeterschwefels. beim Erhitzen am Rückfluschkühler angegriffen, nicht aber durch konsentriertere Salpeters. Durch mehrtägige Behandlung mit rauchender Salpeters. wird das gesamte Hexan in Nitro- und Oxydationsprodd. verwandelt. 50% des Reaktionsproduktes bestehen aus Dinitrohexan, welches bei der Dest. fast vollständig zerstört wird. Das *Mononitrohexan*, $C_6H_{13}NO_2$, hat Kp. 180—183°, es giebt mit Kalilauge, Kaliumnitrit und etwas Schwefels. die Nitrolsäurerk. und ist demnach ein primäres Nitrohexan. Bei der Reduktion mit Eisenfeilen in essigsaurer Leg. entsteht primäres Hexylamin, dessen Chloroplatinat, $(C_6H_{13}NH_2Cl)_2PtCl_4$, analysiert wurde. Das Nitrohexan ist ein hellgelbes Öl von ätherartigem Geruch, unl. in W., ll. in A. u. Ä., swl. in wss., ll. in alkoh. Alkalien mit roter Farbe. Das *Dinitrohexan*, $C_6H_{11}(NO_2)_2$, scheidet sich zwischen S. und Öl als mittlere Schicht aus. Es wurde gewaschen und getrocknet. Es ist ein hellgelbes Öl von saurem Charakter, schwerer als W., wl. in W., ll. in A. u. Ä., wl. in wss., ll. in alkoh. Alkalien mit roter Farbe. Bei der Dest. verkohlt das Dinitrohexan.

Normales Heptan wird von Salpeters., D. 1,42, etwas leichter angegriffen, als Hexan, und bildet auch mehr von der Dinitroverb. *Nitroheptan*, $C_7H_{15}NO_2$, hat Kp. 193—196° und ist dem Nitrohexan sehr ähnlich. Es ist eine primäre Nitroverb., da es die Nitrolsäurerk. giebt und durch Eisenfeile u. Essigs. zu primärem Heptylamin reduziert wird. Das *Dinitroheptan*, $C_7H_{13}(NO_2)_2$, ist ein gelbes Öl und in W. weniger l., als das Dinitrohexan, sonst dieser Verb. ähnlich. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzs. entstehen Hydroxylamin und Ammoniak, woraus hervorgeht, daß das Dinitroheptan eine primäre Verb. der Formel $CH_3(CH_2)_5CH(NO_2)_2$ ist.

Normales Oktan wird durch Salpeters., D. 1,42, schneller angegriffen, als Hexan und Heptan; die Ausbeute an Nitroverb. beträgt 60—70%. Auch hier entsteht *primäres Nitrooktan*, $C_8H_{17}NO_2$, ein hellgelbes Öl von äth. Geruch, Kp. 205—210°, unter teilweiser Zers. Es wird durch Eisenfeile und Essigs. zu primärem Oktylamin reduziert. Das *Dinitrooktan* wird als Mittelschicht zwischen S. und Mononitroverb. abgeschieden, ist schwerer als W. u. zers. sich bei der Dest. Es ist gleichfalls eine primäre Verb., da es bei der Reduktion mit Zinn u. Salzs. Hydroxylamin u. Ammoniak, sowie Oktoyls. bildet:



Bei der Erwärmung der KW-stoffe mit Salpeters. findet neben der Nitrierung Oxydation statt. Es entstehen Kohlens., Essigs., Bernsteins. und Oxals. (Amer. Chem. J. 20. 202—17. März. Lafayette Ind.)

BODLÄNDER.

A. Shaw, *Über die Derivate des primären Nitroisobutans*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 50—65; C. 98. I. 439.)

FROMM.

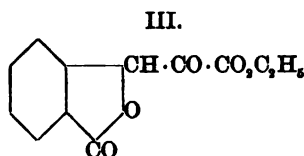
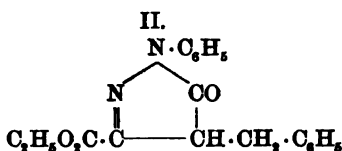
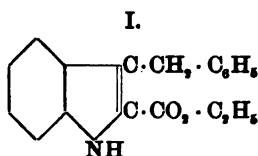
Paul C. Freer und P. L. Sherman jr., *Formamid und seine Natrium- und Silbersalze*. Bei der Darst. von Formamid durch Dest. von Ammoniumformat wird das Destillat durch mannigfache Zersetzungsprodd. verunreinigt. Es erfolgt hydrolytische Spaltung des Salzes in Ameisens. und Ammoniak und Spaltung des Formamides in Blaus. u. W., sowie in Kohlenoxyd u. Ammoniak, und es ist nicht möglich, durch Fraktionierung aus diesem Prod. reines Formamid zu erhalten. Die Hydrolyse des Ammoniumformats kann aber durch Erhitzung in einem Strome von trockenem Ammoniak verhindert werden u. die Spaltung des Formamids durch Dest. im Vakuum. Es gelingt dann, durch Dest. bei $\frac{1}{2}$ mm und 85—95° neutrales reines *Formamid* als farbloses, stark brechendes Oel zu erhalten, welches sehr hygroskopisch

ist und, trocken aufbewahrt, sich auch nach Monaten nicht zers. Bei -1° erstarrt es zu einer weißen krystallinischen aus Nadeln bestehenden M. D⁴. 1,16; l. in W. in allen Verhältnissen, zuerst ohne Zers. Selbst verd. Alkalien bewirken bei 0° keine Zers. Bei gewöhnlichem Druck destilliert, zers. sich das Formamid in W., Kohlenoxyd, Ammoniak und Blaus. Das aus reinem Formamid nach der früher gegebenen Vorschrift (Amer. Chem. J. 18. 580; C. 96. II. 468) dargestellte Natriumformamid ist in reinem Zustande beständig, zers. sich aber leicht durch Feuchtigkeit oder Wärme. Es reagiert nicht mit Jodäthyl, Acetylchlorid oder Benzoylchlorid. Mit alkoh. Silbernitrat giebt es in abs. A. einen reinweißen, käsigen Nd. von Silberformamid, das durch Licht und Wärme leicht geschwärzt wird. Auch das nach den Angaben von TITHERLEY (J. Chem. Soc. London 71. 460; C. 97. II. 1157) aus Natrium u. Formamid dargestellte Natriumformamid gab nur dann einen orangefarbenen Nd., wenn bei der Darst. des Natriumformamides das Formamid mit dem Natramid in Bzl. nur 1 Stde. gekocht worden war. Kocht man längere Zeit, so giebt das Prod. rein weißes Silberformamid. Bei kürzerem Kochen bleibt etwas Natramid unverändert, welches mit Silbernitrat einen farbigen Nd. giebt. (Amer. Chem. J. 20. 223—28. März. Ann Arbor.)
BODLÄNDER.

Wilhelm Wislicenus und Max Münzeheimer, Über die Kohlenoxydspaltung des Oxalaessigesters und seiner Abkömmlinge und über den Benzyloxalaessigester. Bereits in mehreren Abhandlungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 792. 1091; 28. 811; 31. 194; C. 94. I. 860. 1020; 95. I. 1110; 98. I. 660) hat W. WISLICENUS gezeigt, wie man die glatte Abspaltung von CO aus Oxalaessigestern zu synthetischen und auch analytischen Zwecken ausbeuten kann; jetzt wurde der Verlauf dieser Rk. am Äthoxyoxalaessigester (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 432; C. 91. I. 530) und an dem bisher noch unbekannten Benzyloxalaessigester studiert. — Beim Erhitzen auf 180 bis 200° spaltet der Äthoxyoxalaessigester, $C_2H_5O_2C \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, quantitativ CO ab und geht in den Äthoxymalonester, $C_2H_5O \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, vom Kp. 228° über; die Äthoxymalonsäure, $C_2H_5O \cdot CH(COOH)_2$, selbst scheidet sich aus PAe. (vom Kp. $35-50^{\circ}$) + etwas Ä. in Form glänzender prismatischer Kryställchen vom F. $123-125^{\circ}$ und den Zersetzungspunkt 135° ab, die in W. und Ä. ll., in Bzl. und Lg. wl. sind. — Na-Salz, $C_2H_5O_2 \cdot Na_2$. Gallertartiger Nd.; all. in W., unl. in A. — Ag-Salz. Voluminöser weißer Nd., der sich rasch unter Dunkelfärbung zers. — Ca- und Ba-Salz, $C_2H_5O_2 \cdot Ba$, sind weiß, pulvrige Ndd. — Erwärmt man den Äthoxymalonsäureester für sich oder in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin, so entsteht das Phenylhydrazinomalonsäurediphenylhydrazid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$; schwach gelbliche Blättchen aus Eg.; F. $256-257^{\circ}$; wl. in A., Ä.; die Lsg. in konz. Schwefels. wird durch $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ intensiv rot gefärbt. — Beim Erhitzen mit etwa 3 Mol. Anilin auf dem Wasserbade liefert der Ester das Diamid der Äthoxymalonsäure, $C_2H_5O \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, (Krystalle aus A.; F. $170-171^{\circ}$; giebt mit konz. Schwefels. und $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ rotviolette Färbung) und eine Verb. von der Zus. des Anilinomalonsäureanilids, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. (Glänzende Blättchen aus Eg.; F. $246-247^{\circ}$; fast unl. in sd. A.; zeigt mit konz. Schwefels. + $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ Rotviolett färbung. — CONRAD u. BISCHOFF (LIEBIG's Ann 209. 231; C. 81. 755) haben für das Anilidomalonsäureanilid den F. 162° angegeben. — Beim Erhitzen mit Na-Äthylat + CH_3J wandelt sich der Ester in Methyläthoxymalonsäureester, $(CH_3)(C_2H_5O) \cdot C(CO_2C_2H_5)_2$, um, ein Öl vom Kp., ca. 110° .

Der Benzyloxalaessigester, $C_2H_5CO_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, wurde in Anlehnung an die LIEBIG's Ann. 248. 315 (C. 88. 1113) gegebene Vorschrift aus Oxal-ester und Hydrozimmtsäureester bereitet; farbloses Öl; auch bei stark vermindertem Druck nicht unzers. destillierbar; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ tiefrot gefärbt. Cu-Salz, $(C_{18}H_{11}O_4)_2 \cdot Cu$; grüne Nadelchen aus A.; F. $136-138^{\circ}$. — Beim Erhitzen

auf etwa 200° entwickelt der Ester glatt CO und geht in *Benzylmalonsäureester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_6H_5)_2$, vom Kp. 296—298° über, aus welchem die bereits von CONRAD (LIEBIG's Ann. 204. 175; C. 80. 739) beschriebene Benzylmalonsäure erhalten wurde. — Beim mehrstündigen Kochen mit der 6-fachen Menge Normal-Schwefels. liefert der Ester die *Benzylbrenztraubensäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$; flache Nadelchen aus h. W.; F. 48—50°; wird von $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. tiefviolett gefärbt. — Das Phenylhydrazon dieser S., $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, gelbliche Kryställchen aus verd. A. vom F. 149—151°, geht beim Kochen mit 10%ig. alkoh. Schwefels. in den *Benzylindolcarbonsäureester* (I) über, der, aus Bzl. + Lg.



umkrystallisiert, bei 144—146° schm. — Beim Erhitzen des Benzyloxalessigesters mit Phenylhydrazin bilden sich der *1-Phenyl-4-benzyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureester* (II; glänzende Nadelchen aus A.; F. 194°; seine Lsg. in konz. Schwefels. wird von $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ nicht gefärbt) und das Phenylhydrazon des Benzyloxalessigesters, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_6H_5) \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_6H_5$, welches in der alkoh. Mutterlauge gel. bleibt; es kommt aus verd. A. in Krystallen vom F. 64—66° heraus und wird, in konz. Schwefels. gel., von $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ dunkel braunrot gefärbt. — Da der *Phthalidoxalester* (III; LIEBIG's Ann. 246. 343; C. 88. 1113) kein Abkömmling des Oxalessigesters ist, zeigt er auch keine glatte Abspaltbarkeit von CO, sondern bleibt beim Erhitzen bis auf 300° größtenteils unverändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 551—57. 28/3. [17/3.]. Chem. Laborat. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

Percy Frankland und J. Mac Crae, *Stellungsisomerie und optische Aktivität; Vergleich der Drehungsvermögen von Diäthylmonobenzoyl- und Diäthylmonotoluyltartraten*. Nach den bisherigen Erfahrungen wird die Drehung einer Verb. durch Eintritt einer o-Toluygruppe am wenigsten, durch Eintritt einer p-Toluygruppe am meisten beeinflusst. Die Benzoylgruppe übt bald einen größeren, bald einen geringeren Einfluss aus als die Toluygruppen. Zur weiteren Feststellung des Einflusses der vier Gruppen wurden die folgenden Stoff in großem Temperaturintervall als homogene Fl. untersucht:

Diäthyltartrat	$[\alpha]_D^{20} + 7,66^\circ$	$[\alpha]_D^{100} + 15,77^\circ$
Diäthylmonobenzoyltartrat	$[\alpha]_D^{24} + 20,71^\circ$	$[\alpha]_D^{100} + 17,69^\circ$
Diäthylmono-o-toluyltartrat	$[\alpha]_D^{20} + 11,82^\circ$	$[\alpha]_D^{100} + 10,88^\circ$
Diäthylmono-m-toluyltartrat	$[\alpha]_D^{20} + 13,59^\circ$	$[\alpha]_D^{100} + 12,57^\circ$
Diäthylmono-p-toluyltartrat		$[\alpha]_D^{100} + 15,85^\circ$

Die Rechtsdrehung des Diäthyltartrats steigt also bei der Erwärmung, während die Drehung der Monoacidyltartrate sinkt. In Eg.-Lsg. hat Benzoyltartrat niedrigere Drehung als p-Toluyltartrat, sonst ist die Reihenfolge der Drehungen in Eg. die

nämliche, wie bei den homogenen Fl. Immer ist die Drehung der in Eg. gelösten Substanz niedriger, als die Drehung der reinen Fl. Da in Bzl. die Drehungen noch niedriger sind und in Bzl. die Stoffe wahrscheinlich eher associiert sind, als in Eg., kann man die höhere Drehung der reinen Fl. nicht darauf zurückführen, daß sie stärker associiert sind. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 74—75. [17/3.*].)

BODLÄNDER.

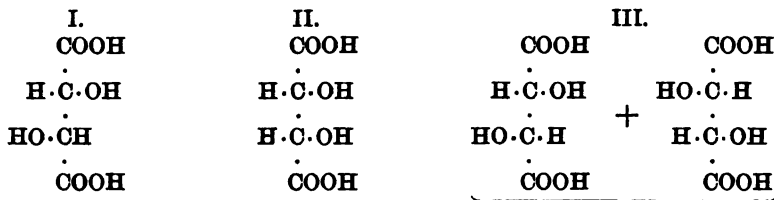
Thomas Purdie und G. Druce Lander, *Die Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbermalat und auf Silberlaktat*. Die Vff. haben früher gezeigt (Chem. News 74. 290; C. 97. I. 87), daß die hohe Drehung der Prodd. aus Silbermalat u. Äthyljodid und Isopropyljodid darauf zurückzuführen ist, daß gleichzeitig die Äther der stärker aktiven Alkyloxybernsteins. entstehen. Ähnlich verhält sich das Silbersalz der inaktiven Milchsäure. Mit Isopropyljodid entsteht der Äther der (n- oder iso-) Propoxypropionsäure in beträchtlicher Menge. Die Substanz liefs sich ähnlich wie das Äpfelsäurederivat von dem beigemengten Milchsäureester trennen. Auch bei der Einw. von Äthyljodid auf inaktive Milchs. entsteht etwas Äthoxypropions. aber in so geringer Menge, daß eine Isolierung nicht möglich war. Einige inaktive Äthoxypropions. wurden durch Alkaloide gespalten, wobei sich ergab, daß die SS. weit stärker aktiv sind als Milchs. Da die B. der Äthoxyss. bei dieser Rk. eine allgemeine ist, kann man die Rk. nicht zur Darst. von Estern der Oxyss. verwenden. Auch bei der Einw. von Alkyljodiden auf Silbertartrat tritt eine analoge Rk. ein, die verursacht, daß die entstandenen Weinsäureester scheinbar eine abnorm hohe Drehung besitzen. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 75—76. [17/3.*].) BODL.

J. W. Rodger u. J. S. S. Brame, *Über die optischen Drehungen von Methyl- und Äthyltartraten*. Wenn man Alkyltartrate durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. von Weins. oder durch Erhitzung der S. oder des monosubstituierten Esters mit A. im geschlossenen Rohr darstellt, erhält man ein Prod., dessen Drehung weit geringer ist als die der Ester, welche durch Einw. eines Alkyljodids auf Silbertartrat entstehen. Ähnliche Unterschiede sind von WALKER bei Laktaten u. von PURDIE und WILLIAMSON bei Malaten und Laktaten beobachtet worden. Bei den Tartraten sind die Unterschiede der Drehungen aber weit größer als bei Laktaten u. Malaten. Die Drehung verschiedener Proben der nach der Silbermethode dargestellten Ester ist auch beim Arbeiten unter gleichen Bedingungen keineswegs konstant. Bei der Verseifung von Proben Methyltartrat von sehr verschiedener Drehung mit Natronlauge wurden Prodd. von gleicher Drehung erhalten. Die Brechungsindizes und die Analysen der Methyl- und Äthyltartrate verschiedener Drehung ergaben keinen Unterschied. Man könnte annehmen, daß die niedrigere Drehung der durch Einw. von Chlorwasserstoffgas oder beim Erhitzen im geschlossenen Rohr dargestellten Ester auf teilweiser Racemierung bei der Esterbildung zurückzuführen sei. Dagegen spricht aber die Konstanz der Drehung bei Präparaten, die nach drei verschiedenen Methoden und von verschiedenen Autoren dargestellt worden sind. Unwahrscheinlich ist die Annahme, daß nach der Silbermethode Ester entstehen, die den auf anderem Wege dargestellten isomer sind. Wahrscheinlicher ist die von PURDIE und LANDER gegebene Erklärung (vgl. das vorstehende Ref.), wonach die abnorm hohe Drehung der nach der Silbermethode dargestellten Ester auf B. von Estern von Alkoxyss. zurückzuführen ist. Diese Ester müssen sehr aktiv sein, um die abnorm hohen Drehungen zu erklären, da ihre Menge jedenfalls so klein ist, daß sie durch die Analyse nicht nachgewiesen werden können. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 76—77. [17/3.*].)

BODLÄNDER.

A. F. Holleman, *Über die gegenseitige Umwandlung der Rechtsweinsäure, racemischen und inaktiven Weinsäure (Antiweinsäure)*. Um die gegenseitige Umwandlung der verschiedenen Weinsäuren in einander bei bestimmten Bedingungen studieren

zu können, bedarf man analytischer Methoden, welche eine scharfe Unterscheidung der einzelnen SS. ermöglichen. In Gemeinschaft mit Boeseken arbeitet Vf. daher zwei solcher Methoden aus. Die erste dieser Methoden ist eine mikrochemische und beruht auf der Unterscheidung der Formen der Kalksalze der drei SS. u. Mikr. Die zweite Methode dient zur quantitativen Bestimmung der drei SS. Eine Leg., welche die drei SS. enthält, wird zur quantitativen Analyse auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Über Nacht krystallisiert nun die *racemische Säure* aus, welche abfiltriert wird. Das Filtrat wird etwas verd., halbiert, die Hälfte mit KOH neutralisiert und dann mit der anderen Hälfte versetzt. Über Nacht scheidet sich alle *Rechtsweinsäure* als saures Kaliumsalz ab, wird abfiltriert mit wenig W. gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wird mit NH_3 neutralisiert, mit ganz wenig Essigs. angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit CaCl_2 gefällt; hierbei fällt die *Mesoweinsäure* als Calciumsalz aus. — Mit Hilfe dieser Methoden studiert Vf. die Umwandlungen in einander, welche die drei SS. durch Einw. von HCl bei verschiedenen Temperaturen ($109\text{--}155^\circ$) u. bei verschiedener Reaktionsdauer erleiden. Bei Verwendung von Rechtsweins. ergibt sich, daß bei Temperaturen unter 155° die B. von Mesoweins. deutlich der B. von racemischer S. vorausgeht. Bei Verwendung von Mesoweins. und racemischer S. gehen diese beiden SS. wohl in einander, nie aber in Rechtsweins. über. — Die Einw. von KOH auf Rechtsweins. verläuft schon nach 2 Stunden so, daß alle Rechtsweins. verschwunden ist; läßt man 100 g Rechtsweins. 3 Stunden mit 350 g NaOH u. 700 g W. unter Rückfluß kochen, so erhält man 50 g racemischer S. u. 30 g Antiweins. — An der Hand der sterischen Formeln der Rechtsweins. I., Mesoweins. II. und racemischen S. III.



versucht Vf. die von ihm beobachteten Umwandlungen zu erklären, indem er darauf hinweist, daß zum Übergang der Weins. in Mesoweins. nur nötig ist, daß die Gruppen an einem der asymmetrischen Kohlenstoffatome wechseln, während zum Übergang von Rechtsweins. in racemische S. an beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen der Wechsel der Gruppen vorgehen muß. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 66—85. [Dez. 1897] Groningen Univ.-Lab.) FROMM.

L. de Koningh, *Darstellung von bleifreien Ammoniumsalzen der Weinsäure und Citronensäure*. Es gelang nicht, Proben von Weins. oder Citronens. zu erhalten, die von Blei oder Kupfer frei waren. Auch durch mehrfache Krystallisation des sauren Ammoniumtartrats konnte kein bleifreies Salz erhalten werden. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Leg. der Ammoniumsalze von Weins. oder Citronens., Schütteln mit Kaolin und Filtration nach der Angabe von EGELING wurden Legg. erhalten, die durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt wurden und deshalb für den Nachweis von Blei in Wässern nach WARINGTON verwendet werden konnten. Versuchte man aber, aus diesen Legg. durch Eindampfen bleifreie krystallisierte Salze zu erhalten, so mißlang das, weil die Legg. aus den Glas- oder Porzellangefäßen beim Eindampfen immer Blei aufnehmen. (Chem. News 77. 119. 18/3.) BODLÄNDER.

C. Harries und L. Jablonaky, *Über β -Nitrosoketone*. Das bei der Einw. von $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ auf Mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, in Ggw. von Na-Äthylat ent-

stehende *Diacetonhydroxylamin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (Nadeln, F. 52°, Kp_{9-10} 94–95°; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2730; C. 98. I. 34), muß die angegebene Konstitution besitzen, da es in CHCl_3 -Lsg. von HgO zu einem Nitrosokörper, dem β -Nitrosoisopropylaceton, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (Prismen, die bei 75–76° zu einer tiefblauen Fl. schm.), oxydiert wird und nach PILOTY und RUFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 221; C. 98. I. 609) nur tertiäre aliphatische Hydroxylamine zu wahren Nitrosoverb. oxydierbar sind. — Aus dem *Triacetondihydroxylamin*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$, entsteht bei def. gleichen Rk. das *Dinitrosodiisopropylaceton*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NO})\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NO}$, vom F. 132–133°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 549–50. 28/3. [17/3.] I. Chem. Institut Berlin.)

STELZNER.

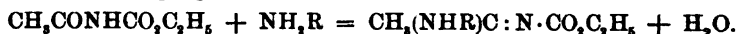
C. Hartwich, *Weitere Mitteilungen über das Gummi von Angra Pequena*. (Vgl. Apoth.-Ztg. 12. 624; C. 97. II. 842.) Die Unters. von drei neuen Mustern dieser Gummisorte ergab, daß die physikalischen Eigenschaften von denjenigen des ersten Musters einige Abweichungen zeigten, was augenscheinlich durch einen größeren Gehalt an gelben u. braunen Stücken bedingt wurde. Es empfiehlt sich, die Ware vor dem Export durch Auslesen in verschiedene Sorten zu trennen, da auch die gefärbten Stücke, welche ebenso wie die farblosen in k. W. löslich sind und einen Schleim von starker Viskosität liefern, in der Technik gute Verwendung finden können (z. B. für Zeugfärberei). Die Lsg. des Gummis in W. bereitet wegen ihrer hohen Viskosität wohl beim Filtrieren nicht aber beim Kolieren Schwierigkeiten. Aus den Lsgg. von trüben Stücken setzt sich zuweilen ein feines kryst. Pulver ab, welches aus Calciumoxalat besteht. Sämtliche Gummisorten zeigen Rechtsdrehung. (Apoth.-Ztg. 13. 182 bis 183. 16/3. Zürich. Pharm. Abt. d. Polytechn.)

v. SODEN.

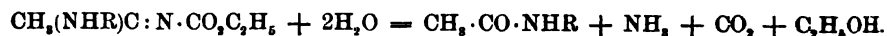
George Young u. Ernest Clark, *Einwirkung von Ammoniak und substituierten Ammoniakern auf Acetylurethan*. Es erfolgte unter mannigfach veränderten Bedingungen bei der Einw. hauptsächlich die Rk.:



Unter gewissen Bedingungen scheint aber die Rk. einzutreten:



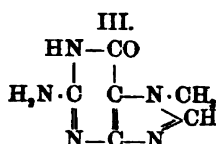
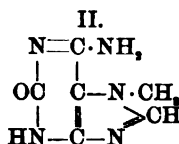
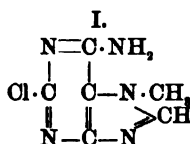
Die Acetamide selbst wurden nicht isoliert, wohl aber die Prodd. ihrer Verseifung. Acetamid und substituierte Acetamide:



Ammoniak und Methylamin treten leicht, Piperidin, Anilin, die Naphtylamine und Phenylharnstoff treten weniger leicht mit Acetylurethan in Rk., Acetylharnstoff. Acetanilid u. Diphenylamin scheinen ohne Einw. zu sein. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 73. [17/3.*].)

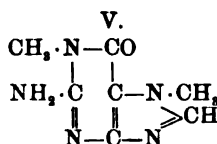
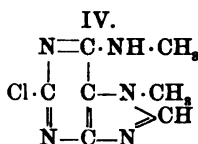
BODLÄNDER.

Emil Fischer, *Über eine scheinbare intramolekulare Umlagerung in der Purin-Gruppe*. Erhitzt man 5 g 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin (I; Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 116; C. 98. I. 610) mit 400 ccm sd. W. und 20 ccm 33%iger NaOH 2 Stdn. auf

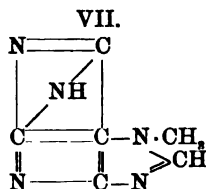
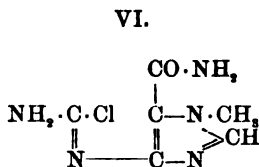


100°, so erhält man nicht, wie man erwarten durfte, das 7-Methyl-6-amino-2-oxypurin (II.), sondern das diesem isomere 7-Methyl-2-amino-6-oxypurin (7-Methylguamin

(III.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2412; C. **97**. II. 1108) in guter Ausbeute. — Die Annahme der Wanderung einer Amidogruppe braucht man in diesem Falle jedoch nicht zu machen, da bei der gleichen Rk. auch das 7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurin (IV., Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 119; C. **98**. I. 613) eine völlig analoge Um-



wandlung in das 1,7-Dimethyl-2-amino-6-oxypurin (1,7-Dimethylguanin) (V.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2414; C. **97**. II. 1110) erleidet; vielmehr läßt sich dieser Prozeß auf folgende einfachere Weise erklären: Diejenigen Purinkörper, welche keinen durch Metalle ersetzbaren H enthalten, werden, wie das Caffein u. die Tetramethylharns. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3013; C. **98**. I. 325) von wss. Alkali leicht angegriffen unter Addition von W. und Aufspaltung des Purinkernes; demzufolge wäre aus dem 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin (I.) zunächst die B. des Zwischenprod. VI. anzunehmen, welches durch Abspaltung von HCl in Methylguanin übergeht. Eine



zweite Hypothese, die aber im wesentlichen auf dasselbe herauskommt, wäre die, daß die Verb. I. zunächst unter Verlust von HCl die Substanz VII. bildet, die dann ihrerseits 1 Mol. H₂O addiert u. 7-Methylguanin liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 542–45. 28/3. [24/1.*] I. Berliner Univ.-Lab.)

STELZNER.

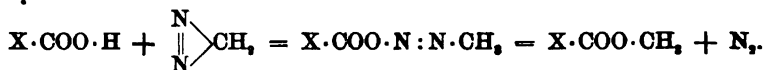
H. B. Hill u. H. E. Sawyer, *Über die Umwandlung der Methylbrenzschleimsäure in Aldehydbrenzschleimsäure und Dehydrobrenzschleimsäure*. Um festzustellen, ob die Dehydroschleims. analoge Konstitution besitzt, wie die Methylbrenzschleims. wurde letztere in Dehydroschleims. verwandelt. Für diesen Zweck wurde Wasserstoff der Methylgruppe durch Brom ersetzt. Die Bromierung der Methylbrenzschleims. u. der ω -Brommethylbrenzschleimsäure gelang zwar, giebt aber schlechte Ausbeuten. Besseren Erfolg hat die Bromierung des Methylbrenzschleimsäurechlorids, welches dabei in ω -Dibrombrenzschleimsäurebromid übergeht. Letztere giebt mit W. Aldehydbrenzschleimsäure, welches durch Silberoxyd in alkal. Lsg. leicht zu Dehydroschleimsäure oxydiert wird.

Zur Darst. von Methylbrenzschleimsäure wurde Methylfurfurol in Natronlauge durch Silberoxyd am Rückflußkühler oxydiert. Die rohe S., die in 94,2% Ausbeute erhalten wurde, wurde durch Phosphorpentachlorid oder durch Phosphortrichlorid in Methylpyromucylchlorid, C₆H₆O₂Cl, verwandelt; farblose Fl., Kp₁₈. 93–94°, Kp₅₆. 202°, bei niedriger Temperatur Nadeln, F. 28°. Die aus ω -Brommethylbrenzschleimsäure durch großen Bromüberschuß im intensiven, mit Hilfe eines Hohlspiegels konzentrierten Sonnenlichtes dargestellte ω -Dibrommethylbrenzschleimsäure, C₆H₄Br₂O₂, bildet grünlichweiße Prismen, F. 153°, sl. in Ä., Chlf., Bzl., swl. in Lg., fast unl. in Cl₂, l. unter Zers. im W. und A. ω -Dibrommethylpyromucylbromid, C₆H₄Br₂O₂, wird in guter Aubeute durch Einw. von Brom auf das Säurechlorid im Sonnenlicht,

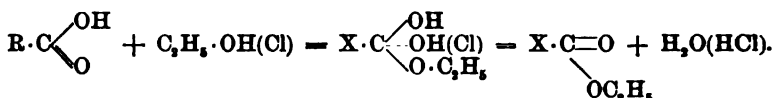
das durch einen Hohlspiegel konzentriert ist, erhalten, dünne, längliche Tafeln, F. 102°, ll. in k. Chlf., Bzl. oder CS₂, wl. in k., l in warmem Lg. Beim Erwärmen mit W. oder A. löst es sich unter Zers. Beim Erwärmen in Wasserdampf geht eine kleine Menge einer S. und Tetrabrommethan über. Die Lsg. enthält *Aldehydobrenzschleimsäure*, C₆H₄O₄; sie krystallisiert in wasserfreien Tafeln oder langen Nadeln des Hydrats, C₆H₄O₄·H₂O. Die S. hat F. 201—202°, ll. in A. u. h. W., sl. in Ä., wl. in Chlf., fast unl. in Bzl., Lg., CS₂. Mit Phenylhydrazinacetat giebt die S. das *Phenylhydraxon*, C₁₁H₁₀N₂O₃, F. 176°, mit salzsaurem Hydroxylamin das *Oxim*, C₆H₂NO₄, ll. in A. und Ä., unl. in Bzl. und Chlf., ll. in kochendem W. ohne Zers., F. 224—226° unter Zers. Durch Erwärmung des Natriumsalzes der Aldehydobrenzschleims. in überschüssiger Natronlauge mit Silberoxyd entsteht Dehydroeschleims., C₆H₄O₄, wl. in W.; die S. giebt mit Ferrichlorid die charakteristische Rk. Das Bariumsalz bildet dünne, farblose Nadeln der Formel BaC₆H₄O₄·2¹/₂H₂O. (Amer. Chem. J. 20. 169—78. März. Harvard College.)

BODLÄNDER.

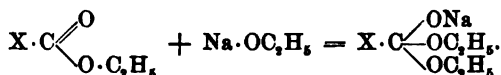
H. v. Pechmann, *Über die Esterifizierung der Phenole und Benzolcarbonsäuren*. Diorthosubstituierte Phenole und Benzolcarbonsä. werden von Diazomethan mit derselben Leichtigkeit in Ä., bezw. Ester übergeführt, wie Verbb., in welchen die H-Atome in den Stellungen 2 und 6 nicht substituiert sind. Mithin schließt sich diese Rk. eng an die Salzbildung sowie die Umsetzung der Alkali-, bezw. Ag-Salze mit Alkylhalogeniden an und dürfte deshalb durch das folgende Schema auszu-drücken sein:



Ferner bietet dieser Prozess den Anschauungen von HENRY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 2042) und WEGSCHEIDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1468. 3127; Monatshefte f. Chemie 16. 136; 18. 629; C. 95. II. 391. 1031; 95. I. 875; 98. I. 171) über die Esterifizierung der SS. eine neue Stütze dar; genannte Autoren nehmen bekanntlich den Verlauf letzterer Rk. wie folgt an:



Die Schwierigkeit, welche diorthosubstituierte aromatische SS. der Veresterung durch A. + HCl entgegenstellen, wäre demgemäß darauf zurückzuführen, daß obige Addition aus räumlichen Gründen gar nicht oder nur sehr unvollkommen vor sich gehen kann. — Ein ähnlicher Vorgang ist auch die Anlagerung von Na-Äthylat an Säureester, den CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 649; C. 87. 514) durch folgende Gleichung ausdrückt:



Vf. teilt jetzt die Beobachtung mit, daß auch diese Rk. bei diorthosubstituierten Benzoölsäureestern, z. B. dem Mesitylencarbonsäuremethylester, C₆H₂(CH₃)₃^{1,2,3}·COO·CH₃¹, gar nicht oder nur äußerst schwierig eintritt; man wird demgemäß auch hier in Zukunft das eventuelle Vorliegen räumlicher Hindernisse zu berücksichtigen haben.

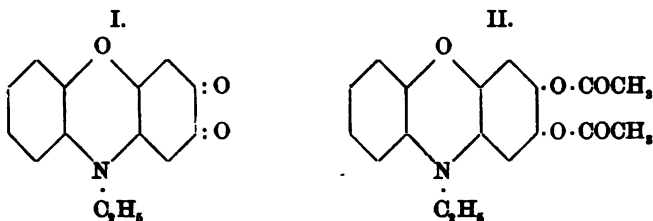
Mittels Diazomethan in äther. Lsg. ließen sich die folgenden Äther und Ester mit Leichtigkeit und in kürzester Frist bereiten. *Trinitroanisol*, C₆H₂(NO₂)₃·OCH₃, aus Pikrinsäure (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 857; C. 95. I. 1109). — *Mesitylen-*

carbonsäuremethylester, $C_6H_5(CH_2)_3 \cdot COOCH_3$; $K_{p,15}$ 241—242° (vergl. FEITH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 503; C. 92. I. 480). — *Symm. Tribrombenzoesäuremethylester*, $C_6H_2Br_3 \cdot COOCH_3$. Nadeln aus verd. A.; F. 68—69°. — *Symm. Trinitrobenzoesäuremethylester*, $C_6H_2(NO_3)_3 \cdot COOCH_3$; diese Rk., bei welcher auch die Nitrogruppen teilweise in Mitleidenschaft gezogen werden, soll noch eingehender untersucht werden. *Melkithsäurehexamethylester*, $C_6(COOCH_3)_6$; Nadeln aus verd. A.; F. 187—188°; vgl. KRAUT und BUSSE (LIEBIG's Ann. 177. 273; C. 75. 547). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 501—4. 28/3. [26/2.] Chem. Lab. der Univ. Tübingen.) STELZNER.

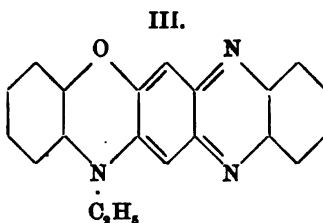
A. Curatolo, *Einwirkung von Chlor auf einige Ester des Phenols und des β -Naphthols*. Durch Einw. von Chlor auf Salol in alkoh. Lsg. erhält man *Monochlor-salol*, Nadeln aus A., F. 81—83°, unl. in W., l. in A., Eg., Ä., Bzl. u. CS_2 , verseifbar zu Phenol u. 5-Chlorsalicylsäure, F. 171°. Dem Monochlor-salol kommt demnach die Formel $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH(2) \\ Cl(5) \end{smallmatrix}$ zu. Läßt man Chlor auf Salol aber in Eg.-Lsg. einwirken, so entsteht *Dichlor-salol*, Nadeln aus A., F. 115—116°, unl. in W., wl. in Eg., l. in A., Ä., Bzl. u. CS_2 , welches zu Phenol u. 3,5-Dichlor-salicylsäure, F. 214°, verseift werden kann u. daher der Formel $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} OH(2) \\ Cl(3) \\ Cl(5) \end{smallmatrix}$ entspricht. Chlor verwandelt β -Naphtylsalicylat in alkoh. Lsg. in *Trichlorbetol*, gelbe, abgeplattete Nadeln aus sd. Eg., F. 155—157°, welches der Formel $(1) Cl \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} OH(2) \\ Cl(3) \\ Cl(5) \end{smallmatrix}$ entspricht, weil es zu 3,5-Dichlor-salicyls. u. zu 1-Chlornaphthol-2 verseift werden kann. In Eg.-Lsg. wird β -Naphtylsalicylat durch Chlor in ein Gemenge von *Tetrachlorbetolen*, F. 192—197°, verwandelt, welches bei der Verseifung in 3,5-Dichlor-salicyls. u. ein Gemenge von Dichlornaphtholen, F. 90—105°, zerfällt. Benzoesäure- β -naphtyl-ester wird sowohl in A., als auch in Eg.-Lsg. durch Chlor in *Tetrachlor- β -naphtylbenzoat*, Kp. 178—180°, verwandelt. Dies Benzoat wird zu 2,5-Dichlorbenzoesäure und einem Dichlornaphthol von nicht ermittelter Konstitution verseift und entspricht daher der Formel $(2) Cl \begin{smallmatrix} (2) \\ (5) \end{smallmatrix} > C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 Cl_2$. (Gaz. chim. ital. 28. 154—59. 22/3. Padua. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Emil Diepolder, *Über die Oxydation des o-Äthylaminophenols*. Das bereits von FOERSTER (J. pr. Chem. [2] 21. 342; C. 80. 248) u. von SEIDEL (J. pr. Chem. [2] 42. 448; C. 90. II. 874) beschriebene *o-Äthylaminophenol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$, bereitete sich Vf. wie folgt: 100 g o-Anisidin, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, und 92,5 g C_2H_5Br wurden 5 Stdn. auf 59° erwärmt; das erhaltene Prod. wurde auf o-Äthylanisidin-nitrosamin, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$, verarbeitet, von welchem 95 g gewonnen wurden, die bei der Spaltung 70,5 g o-Äthylanisidin, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$, ergaben. Letzteres, ein wasserhelles Öl vom Kp. 117°, bezw. Kp.₇₆₀ 228—229°, besitzt ein in rauteenförmigen Täfelchen krystallisierendes Chlorhydrat, $C_6H_5NO \cdot HCl$, vom F. 193°, und wird beim vierstündigen Erhitzen mit rauchender HCl auf 170° in salzsaures o-Äthylaminophenol übergeführt. Löst man das salzsaure Salz in Wasser + konz. Schwefels. und oxydiert mit $Na_2Cr_2O_7$, so entsteht, neben Äthylamin, das *N-Äthylphenoxazin-o-chinon* (I.). Dunkelrote, grünglänzende Nadeln aus $CHCl_3$; beim Erhitzen zum größten Teil unzers. flüchtig; mälsig l. in $CHCl_3$, Eg.; wl. in A., Ä., Bzl.; die dunkelrote Lsg. in konz. Schwefels. wird auf Wasserzusatz gelbrot; die Substanz besitzt schwach basische Eigenschaften u. liefert beim Zerreiben ein hellrotes Pulver, das bei 226° schm.; die Lsg. in $NaHSO_4$ wird beim Erhitzen mit Minerals. orange, dann grün, schließlich blau u. scheidet beim Erkalten blaue, sehr zers. Kryställchen

ab. Durch SnCl_4 färben sich Lsgg. des Chinons schön grünlichblau, später tritt Entfärbung ein; aus der beim Verdünnen wieder rasch grünlichblau werdenden Lsg. fallen unbeständige blaue Kryställchen aus, die vielleicht ein Chinhydron sind; ätzende Alkalien zerstören das Chinon sehr schnell. — *Diacetyl-o-dioxy-N-äthylphenoxazin* (II.) entsteht bei der Einw. von Zn-Staub und Essigsäureanhydrid auf das



N-Äthylphenoxazin-o-chinon. Zu Warzen vereinigte Nadelchen aus hochsd. Lg.; F. 110° ; mit Ausnahme von W. u. Lg., II.; die intensiv blau gefärbte Lsg. in konz. Schwefels. wird beim Verdünnen grünlichblau, nach einiger Zeit hellgrün u. schließlich bräunlichgelb; beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 giebt die Acetylverb. eine blaue Lsg., aus welcher sich ebenso gefärbte, unbeständige Kryställchen abscheiden. FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. der Verb. II. violettrot. — *N-Äthylphenoxazin-o-chinondioaxim*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Hellgelbe Tafelchen oder gelbe Blätter aus A. + Wasser; färbt sich bei 140° unter Zers. dunkel; wl. in Ä., Essigester, etwas leichter in CHCl_3 ; fast unl. in Bzl., Lg.; in h. W. unter Zers. I. — *Semicarbazon des N-Äthylphenoxazin-o-chinons*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4 (: \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)$. Rote Nadeln aus Eg. + W., die sich bei 187° dunkel färben und bei 243° unter Zers. schm.; unl. in Ä.; auch in anderen Solvenzien swl.; die violette Lsg. in konz. Schwefels. wird beim Verdünnen rot. — *N-Äthyltriphenoxazin* (III.). Beim Erwärmen des o-Chinons mit o-Phe-



nylendiamin in Eg. scheidet sich das Acetat von III. in Form rotbrauner, metallisch grün glänzender Nadeln ab, die sich beim Erwärmen mit W. oder A. in die freie Base umwandeln. Letztere bildet orange, moosartig gruppierte Nadelchen vom F. 229° ; die orangefarbene, alkoh. Lsg. fluoresziert stark braun, bezw. in der Verdünnung gelb; die Benzollsg. ist dunkelgelb mit starker, grüner Fluoreszenz; in Ä. oder Lg. I. sich die Verb. schwierig mit ebenfalls grüner Fluoreszenz; die blaue Lsg. in konz. Schwefels. wird beim Verdünnen violett. Die Salze mit Mineralen. sind violett und in W. wl. — Chlorhydrat. Violette, metallisch glänzende Nadelchen. — Über Substanzen von ähnlicher Konstitution wie Verb. III. vgl. O. FISCHER, *HEPP*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 299; 30. 2493; C. 95. I. 641; 97. II. 1151. — Mit Phenylhydrazin entsteht aus I. unter Gasentw. in geringer Ausbeute ein Monophenylhydrazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3 (: \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$. Grünglänzende Kryställchen, die beim Zerreiben ein violettbraunes Pulver geben; F. $210-211^\circ$; die schön rote alkoh. Lsg. wird durch etwas HCl intensiv blau; in konz. Schwefels. I. sich die Substanz blau unter

bald folgender Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 495—500. 28/3. [24/2.] Privat-Lab. Regensburg.)

STELZNER.

E. Barral, *Über die Chlorerivate des Phenylcarbonats*. Wird eine Lsg. von Phenylcarbonat in CS_2 in eine mit Chlor gefüllte Flasche gegeben, so wird das Gas auch nach einigen Tagen in der Sonne nicht absorbiert. Wirft man aber eine kleine Menge Jod in die Flasche, so beginnt sofort eine lebhaft Rk. unter Wärmeentw. u. B. von HCl . Die Flasche wird dann mehrmals mit Cl gefüllt, bis dasselbe nicht mehr absorbiert wird. Dabei entsteht *Dichlorphenylcarbonat*, $\text{CO}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$, weisse Nadeln, F. 142° , unl. in W., wl. in k. Bzl. und absol. A., ll. in sd A., wird beim Erhitzen mit alkoh. KOH zers. — Leitet man direkt Cl in Phenylcarbonat, welches mit Jod oder Antimonpentachlorid versetzt ist, ein, so gelingt es, noch mehr Chlor zu fixieren. Es entstehen dabei Verb. mit F. $>142^\circ$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 908—9. [21/3.*])

HESSE.

Emil Fischer und Georg Giebe, *Acetalbildung bei orthosubstituierten aromatischen Aldehyden*. Bei der Veresterung aromatischer SS. durch alkoh. Salzs. üben, nach den bekannten Verss. V. MEYER's, in den beiden Orthostellungen zur COOH -Gruppe vorhandene Substituenten einen stark hemmenden Einfluß aus; dies ist jedoch bei dem ganz analogen Prozeß der Acetalbildung (Vf.; Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3053; C. 98. I. 323) keineswegs der Fall; ja es hat sich sogar ergeben, daß in vielen Fällen zur CHO -Gruppe in Orthostellung befindliche elektronegative Substituenten, selbst von hohem Molekulargewicht, auf die Rk. eine beschleunigende Wirkung ausüben. So werden z. B. der Dichlor-2,5-benzaldehyd und der Nitro-2-dichlor-3,6-benzaldehyd weit leichter acetalisiert, als der Benzaldehyd selbst. — *Dichlor-2,5-benzodimethylacetal*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, entsteht in einer Ausbeute von 83% der Theorie, wenn man die Lsg. des Dichlor-2,5-benzaldehyds in der vierfachen Menge 1%iger methylalkoh. Salzs. 22 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Flüssig; D $^{20}_4$ 1,274; K $_{\text{p}, 760}$ 257—258° (F. i. D.); erstarrt in Eis zu einer bereits bei 15° wieder schmelzenden M. — *Nitro-2-dichlor-3,6-benzodimethylacetal*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, aus dem Nitro-2-dichlor-3,6-benzaldehyd (GNEHM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 753; Bad. Anilin- u. Sodafabrik DRP. 32 238; GNEHM u. BÄNZIGER, LIEBIG's Ann. 296. 74; C. 97. II. 204); Nadeln aus PAe.; F. 62—63°; ll. in A., Ä.; unter gewöhnlichem Druck nicht unzers. destillierbar. — *Nitro-2-dichlor-3,6-benzodithylacetal*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus der Lsg. von 15 g des Aldehyds in 400 g 1%iger äthylalkoh. Salzs.; Nadeln aus A.; F. 98—99°. — Auch der Benzaldehyd läßt sich, allerdings nur mit 34% der theoretischen Ausbeute, ohne Erwärmen durch 30-stünd. Stehenlassen mit der 5-fachen Menge 1%ig. alkoh. HCl in *Benzodithylacetal*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, überführen. — *Trimethyl-2,4,6-benzodimethylacetal*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, Trimethyl-2,4,6-benzaldehyd (FEITH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3544; C. 92. I. 156) ergab beim 48-stündigen Erhitzen mit der fünffachen Menge 1%iger methylalkoh. Salzs. auf 100° 32% Acetal, welches ein farbloses Öl vom korr. K $_{\text{p}, 741}$ 242—243° darstellt, das im Gemisch von Ä. + festem CO_2 krystallinisch erstarrt. Unter gleichen Bedingungen lieferte der Benzaldehyd 53% *Benzodimethylacetal*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, für welches Vf. den korr. K $_{\text{p}, 760}$ 198—199° fanden, während WICKE (LIEBIG's Ann. 102. 363) den F. 208° beobachtet hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 545 bis 549. 28/3. [14/3.] I. Berliner Univ.-Lab.)

STELZNER.

Th. Salzer, *Zu meiner Krystallwassertheorie und dem mesitylensauren Calcium*. FITTIG (LIEBIG's Ann. 141. 144) fand im mesitylensauren Ca, welches er in Form von im Dampfbade auskrystallisierten Krusten untersuchte, nur $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O ; Vf. zeigt jetzt, daß man ein den von ihm aufgestellten Regeln (LIEBIG's Ann. 223. 1; Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2035; Z. physik. Ch. 19. 441; C. 84. 438; 95. II. 747;

96. I. 986) entsprechendes Salz, $(C_6H_5O_2)_2Ca + 5H_2O$, in Form glänzender, verfilzter Nadeln, die in etwa 150 Tln. W. l. sind, erhalten kann, wenn man die Lsg. des NH_4 -Salzes mit $CaCl_2$ versetzt und einige Zeit stehen läßt. — Allgemein ließe sich bezüglich des Wassergehaltes der Salze von aromatischen SS. folgende Gesetzmäßigkeit feststellen: Die neutralen Ca-Salze aller in m- oder p-Stellung substituierten einbasischen Benzoësäurederivate binden mindestens 3 Mol. Krystallwasser, während jene der in o-Stellung substituierten SS. nur 2 Mol. W. binden. Ausnahmen: Ca-Salz der Anissäure mit 1 Mol. W. u. vielleicht auch einige Nitrosäuren. — Ähnliche Regeln gelten für die Ca-Salze der Parakonsäuren u. ihrer in o-Stellung alkylierten Homologen; dagegen verhalten sich die Salze der betreffenden dialkylierten α -SS. (vergl. FITTIG, LIEBIG's Ann. 255. 5; C. 96. I. 383) abweichend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 504 bis 505. 28/3. [März.] Worms.)

STELZNER.

H. L. Wheeler u. Bayard Barnes, *Über das Silbersalz der 4-Nitro-2-aminobenzoësäure und sein Verhalten gegen Alkyl- und Acylhaloide*. Es sollte geprüft werden, ob das Silbersalz der Aminobenzoësäure ebenso wie die Alkalisalze mit Alkylhaloiden so reagiert, daß das Alkyl aus dem Stickstoff tritt, oder ob das Salz wie andere Silbersalze von Amidinen mit Alkylhaloiden Sauerstoffester giebt. Es wurde durch Oxydation von 4-Nitro-2-acetoluid mit Kaliumpermanganat die 4-Nitro-2-

acetaminobenzoësäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CO_2H(1) \\ \searrow NHCOCH_3(2) \\ \swarrow NO_2(4) \end{matrix}$, dargestellt. Die S. krystallisiert in langen,

gelben Nadeln, F. 215°, und giebt ein in W. ll., in A. wl., hellgelbes Natriumsalz u. ein hellgelbes gelatinöses Silbersalz, $C_6H_4N_2O_6Ag$. Das Natriumsalz u. noch leichter das Silbersalz geben mit Jodäthyl den 4-Nitro-2-acetaminobenzoësäureäthylester, $C_{11}H_{12}N_2O_6$, hellgelbe Tafeln, F. 112°; beim Erwärmen mit Schwefelsäure in alkoh. Lsg. wird nur die Äthylgruppe entfernt, während bei Behandlung mit k. Natronlauge die Äthylgruppe verseift wird. Die 4-Nitro-2-aminobenzoësäure, $C_6H_4N_2O_6$, bildet lange, hellrote Nadeln, F. unter Zers. 264°. Ihr Ammoniumsalz, $C_6H_4N_2O_6$, ist in W. ll. Das Natriumsalz ist hellrot, ll. in W., wl. in A. Das Silbersalz, $C_6H_4N_2O_6Ag$, ist ein gelber, gelatinöser Nd. Beim Erwärmen des Salzes in Ä. mit Acetylchlorid entsteht 4-Nitro-2-acetaminobenzoësäure, indem die Acetylgruppe sich nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff anlagert. Beim Kochen der 4-Nitro-2-aminobenzoësäure mit Methylalkohol in Schwefelsäure entsteht der 4-Nitro-2-aminobenzoësäuremethylester, $C_8H_8N_2O_6$, dunkelorange-farbene Nadeln, F. 157°, l. in Lg. und A. Der 4-Nitro-2-aminobenzoësäureäthylester, $C_8H_{10}N_2O_6$, bildet dunkelorange-farbene Tafeln, l. in A. und Bzl. Erwärmt man das Silbersalz der Aminosäure in Ä. mit Jodäthyl, so lagert sich die Äthylgruppe an den Stickstoff, und es entsteht als Hauptprod. die 4-Nitro-2-äthylaminobenzoësäure, $C_8H_{10}N_2O_6$, goldgelbe Tafeln, F. 223°. Daneben entsteht der 4-Nitro-2-äthylaminobenzoësäureäthylester, lange, hellgelbe Nadeln, F. 80°, der sich auch beim Kochen der Äthylaminosäure mit A. und Schwefelsäure bildet. — Acetyl-o-aminobenzoësäure wird bei Behandlung des Silbersalzes der Anthranilsäure mit Acetylchlorid erhalten, weiße Prismen, F. 185°. — Daß das Silbersalz der Aminosäure, in welchem das Silber an Sauerstoff gebunden ist, mit Äthyljodid einen Stickstoffäther bildet, beweist, daß man aus der Natur des Äthers keinen Schlufs auf die Struktur des Salzes ziehen darf. Die Amino- und Acetaminosäuren addieren wegen ihres positiven Charakters primär Alkylhaloide an den Stickstoff und geben deshalb Stickstoffäther. Bei den Amidosäuren findet wegen des mehr negativen Charakters der Amidogruppe oder des ganzen Moleküls keine Addition von Alkylhaloid statt, sondern direkter Ersatz des Metalles durch Alkyl. (Amer. Chem. J. 20. 217—22. März. New-Haven. Conn.)

BODLÄNDER.

H. J. Taverne, *Über die Nitrierung des Benzoësäuremethylesters und über den o-Benzoësäuremethylester*. Bei der Behandlung von Benzoësäuremethylester mit reiner

HNO_3 entstehen zwei Nitroprodd., welche durch Methylalkohol getrennt werden. Wl. in Methylalkohol ist *m*-Nitrobenzoesäuremethylester, F. $78,5^\circ$. Auch der aus *m*-Nitrobenzoylchlorid u. Methylalkohol dargestellte Ester schm. entgegen den Angaben von CHANCEL bei $78,5^\circ$. Ll. in Methylalkohol ist ein öliges Nitroprodukt, das sich als *o*-Nitrobenzoesäuremethylester erweist. Die direkte Synthese des *o*-Esters aus S. und A. durch HCl u. H_2SO_4 erweist sich als wenig ergiebig. Leicht erhält man dagegen den *o*-Nitrobenzoesäuremethylester aus dem Silbersalz der S. u. Jodmethyl als eine Fl. vom F. -13° , Kp_{77} , 183° , D^{20} , 1,2855. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 96—99. [Dez. 1897.] Leyden. Univ.-Lab. f. organ. Chemie.) FROMM.

H. J. Taverne, *Über die Trennung der o- und m-Nitrobenzoesäure*. Die Beobachtung, daß der Methylester der *o*-Nitrobenzoesä. ll. in Methylalkohol, der der *m*-S. wl. in diesem Mittel ist, verwertet Vf. zur Trennung der beiden SS. Die Methylester beider SS. lassen sich in der That durch Methylalkohol leicht trennen. Aus einem Gemenge beider SS. wird durch Methylalkohol und HCl nur die *m*-S. vollständig esterifiziert, die *o*-S. dagegen nur zum Teil. Die so dargestellten Ester werden mittels Methylalkohol leicht von einander geschieden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. [Dez. 1897.] 100—1. Leyden. Univ.-Lab. f. organ. Chemie.) FROMM.

B. S. Morrell und J. M. Crofts, *Die Einwirkung von Ferrichlorid auf Keton-säureester*. Setzt man eine wasserfreie Lsg. von Ferrichlorid in Ä. zu einer äth. Lsg. von Ketophenylparakonsäureäthylester, so scheidet sich ein rotes Öl aus, welches beim Waschen mit Ä. erstarrt u. wahrscheinlich die Formel $\text{FeCl}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_8)$ besitzt. W. zers. die Verb. unter B. des basischen Eisensalzes des Ketophenylparakonsäureesters, $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_8)_2$, und von Ferrichlorid. Der Äthylester des Laktone der Oxalcitronensä. giebt mit Ferrichlorid in absol. Ä. ein rotes, nicht erstarrendes Öl, das wahrscheinlich ein Additionsprod. der Formel $\text{FeCl}_2 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8$ ist. Es verliert im Vakuum langsam Salzsä. u. giebt bei Behandlung mit W. das Ferrisalz des Laktone des Oxalcitronensäureesters, $\text{Fe}(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8)_2$, nebst Ferrichlorid. Aus Acetessigester u. Benzaldiacetessigester werden durch wasserfreies Ferrichlorid purpurfarbene Öle erhalten, die noch nicht genau untersucht sind. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 65. 17/3.) BODLÄNDER.

L. Loring Jackson und F. B. Gallivan, *Über das 3,4,5-Tribromanilin und einige Derivate des unsymmetrischen Tribrombenzols*. Das von KÖRNER (Gaz. chim. ital. 1874. 409) beschriebene Tribromanilin ($\text{NH}_2 \cdot \text{Br}3 \cdot \text{Br}4 \cdot \text{Br}5$) schm. — entgegen den Angaben von KÖRNER — bei $118-119^\circ$. Es bildet dünne, weisse Nadeln, ist l. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton, A., wl. in k., l. in h. Lg., unl. in W. Beim Kochen mit konzent. Salzsäure entsteht das *Chlorid des Tribromanilins*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{NH}_2\text{Cl}$, weisse Nadeln, wird durch reines W. zers., krystallisiert aus verd. Salzsä. unverändert; wl. in Bzl., unl. in Lg. und Ä. Sehr ähnlich ist das *Bromid*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{NH}_2\text{Br}$, aber etwas unbeständiger. Das *Sulfat*, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$, bildet weisse Tafeln, l. in W.; die Lsg. scheidet beim Erhitzen einen Teil des Tribromanilins aus. Das *Tribromphenylurethan*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{NHCOCOC}_6\text{H}_5(\text{NH}1 \cdot \text{Br}3,4,5)$, aus Tribromanilin und Chlorkohlensäureester, hat F. $169-170^\circ$ und bildet dünne, weisse, rhombische Tafeln, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., unl. in k., l. in h. Lg. Beim Kochen mit Anilin entsteht Diphenylharnstoff, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CO}$, F. 235° . Durch Erhitzen des Tribromanilins mit Essigsäureanhydrid erhält man *Tribromacetamid*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{NHCOCH}_3(\text{NH}1 \cdot \text{Br}3,4,5)$, weisse Aggregate dünner Nadeln, F. $253-254^\circ$, l. in Bzl. u. h. A., wl. in k. A., unl. in Lg. Die Verb. wird durch Salpetersä., D. 1,5, in *Tribromnitroacetamid*, $\text{C}_6\text{HBr}_3\text{NO}_2\text{NHCOCH}_3(\text{NH}1 \cdot \text{Br}3,4,5\text{NO}_2)$, verwandelt, weisse Prismen, F. 229° , ll. in Aceton, l. in A., wl. in Bzl. u. Ä., unl. in Lg. Kocht man diese Verb. mit konz. Natronlauge, so entsteht *Tribromnitranilin*, $\text{C}_6\text{HBr}_3\text{NO}_2\text{NH}_2(\text{NH}1 \cdot \text{Br}3,4,5\text{NO}_2)$, orangegelbe Nadeln, F. 130° , ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in sd., unl. in k. W. u. in Lg. Es wurde

gehofft, daß durch Diazotierung des Nitrokörpers ein Tribromnitrobenzol erhalten werden würde, welches dann das benachbarte Tetrabrombz. geben würde. Indessen entsteht dabei ein *Phenol*, $C_6HBr_2NO_2OH$, F. 230° , gelbe Krystalle, l. in Natriumäthylat mit rotbrauner Farbe; wird aus der Lsg. unverändert durch Ansäuern gefällt.

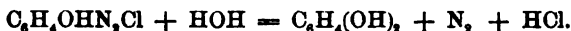
Aus Tribromanilin ($NH_2 \cdot 1-Br, 2,4,5$) wurde durch Erwärmung mit Chlorkohlensäureester in Bzl. das *Tribromphenylurethan*, $C_6H_4Br_3NHCOOC_2H_5(NH \cdot 1-Br, 2,4,5)$, dargestellt; lange, weiße Nadeln, F. 101° , ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg., unl. in W. Giebt beim Erhitzen mit Anilin Diphenylharnstoff u. Tribromanilin. Aus dem von den Vf. (Amer. Chem. J. 18. 247; C. 96. I. 957) beschriebenen Tribromacetanilid wurde das *Tribromnitracetanilid*, $C_6HBr_2NO_2NHCOCH_3(NH \cdot 1-Br, 2,4,5)$, dargestellt, kleine, gelblichweiße Nadeln, F. 228° , ll. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2 u. Eg. Durch Kochen mit Schwefelsäure, D. 1,44, entsteht das *Tribromnitranilin*, $C_6HBr_2NO_2NH_2(NH \cdot 1-Br, 2,4,5)$, dicke, gelbe Nadeln, F. 130° , all. in Ä., Bzl., Chlf., l. in A., wl. in h. W. — Die Verb., welche bei der Einw. von Natriumäthylat auf das Tribromnitrobenzol [$Br, 1,2,4(NO_2), 3,5$] erhalten und früher als Tribromresorcin beschrieben worden war, ist in Wirklichkeit *Tribromnitrophenetol*, $C_6HBr_2NO_2OC_2H_5$, weiße Tafeln, F. 158° , fast unl. in k. A., l. in h. A., in Chlf., Bzl., Aceton, wl. in k., zl. in h. Lg. Neben dem Phenetol entsteht ein zweiwertiges Phenol, $C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$, welches wahrscheinlich das *Bromdinitroresorcin* ist. Dessen Bariumsalz, $C_6HBr(NO_2)_2O_2Ba$, ist ein orangegelbes Pulver, das beim Erhitzen explodiert, l. in k., leichter l. in h. W., wl. in A., unl. in Ä., Chlf. und Lg. (Amer. Chem. J. 20. 179–89. März. Harvard-College.)

BODLÄNDER.

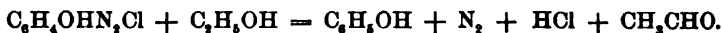
Oechsner de Coninck, *Über die Oxydation einiger Amid- und Thioamidverbindungen*. Einige Amide u. Thioamide wurden der Einw. von Alkalihypochloriten in Ggw. von überschüssigem Alkali unterworfen. *Acetamid* wird von konz. Lsgg. von alkal. Na- u. K-Hypochlorit unter B. von N zers. Besonders reichliche Entw. von N findet bei Anwendung von Ca-Hypochlorit statt. — *Sulfharnstoff* wird von Na-Hypochlorit weniger leicht zers. als Harnstoff. Es entsteht N und SO_2 . — *Phenylharnstoff* entwickelt in der Kälte, reichlicher beim Erwärmen mit alkal. Na-Hypochloritlag. Stickstoff. — *Phenylsulfharnstoff* ist beständiger als Phenylharnstoff. Es entsteht nur wenig N, es bildet sich CO_2 u. ein dunkelgelber Farbstoff. — *Sarcosin* ist gegen alkal. Na-Hypochloritlag. ziemlich beständig, man muß erwärmen, um die Entw. von N zu bewirken. — *Oxamäthan*, $CONH_2 \cdot COOC_2H_5$, wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen schneller zersetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 907. [21/3.]*) Montpellier. Fakultät des Sciences.)

Hesse.

Frank Kenneth Cameron, *Über die Zersetzung von Diazoverbindungen. XIII. Eine Untersuchung der Reaktion der Diazophenole und der Salze von Chlor- und Bromdiazobenzol mit Äthyl- und mit Methylalkohol*. Die drei Diazophenole geben mit W. die Oxyreaktion:



Mit Alkoholen erfolgt die Wasserstoffreaktion, d. h. der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff:



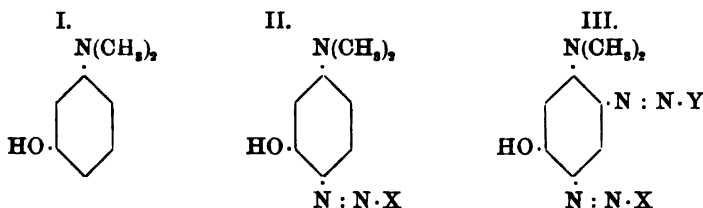
Indessen erfolgen so viel Nebenrkk., und die Prodd. sind so unbeständig, daß nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, ob und in welchem Umfange die einzelnen Rkk. stattfinden. Über die Versuche mit Diazobenzol und seinen Substitutionsprodukten giebt die folgende Tabelle Aufschluß. — Die Worte Wasserstoff, Methoxy und Äthoxy geben an, wodurch bei der Reaktion die Diazogruppe ersetzt worden ist:

	Mit Methylalkohol		
	ortho	meta	para
Diazobenzol	Nur Methoxy		
Diazobenzoësäure	Methoxy	Methoxy	Methoxy
Chlordiazobenzol	Wasserstoff	Mehr Methoxy als Wasserstoff	Methoxy
Bromdiazobenzol	Wasserstoff	Mehr Methoxy als Wasserstoff	Methoxy
Nitrodiazobenzol	Wasserstoff	Wasserstoff und Spuren Methoxy	Wasserstoff und 8% Methoxy
	Mit Äthylalkohol		
Diazobenzol	Mehr Äthoxy als Wasserstoff		
Diazobenzoësäure	Wasserstoff	Mehr Wasserstoff als Äthoxy	Äthoxy
Chlordiazobenzol	Wasserstoff	Wasserstoff	Mehr Wasserstoff als Äthoxy
Bromdiazobenzol	Wasserstoff	Wasserstoff	Wasserstoff
Nitrodiazobenzol	Wasserstoff	Wasserstoff	Wasserstoff

Die normale Rk. ist die Alkoxyrk., und die Wasserstoffrk. wird nur durch besondere Umstände herbeigeführt. Je höher der Alkohol ist, um so größer ist die Tendenz zum Eintritt der Wasserstoffrk. Die sauren Radikale vermehren in der Reihenfolge COOH, Cl, Br, NO, steigend die Tendenz zum Eintritt der Wasserstoffreaktion. Die Wasserstoffrk. wird am meisten durch einen Substituenten in der o-Stellung, am wenigsten durch einen in der p-Stellung begünstigt. (Amer. Chem. J. 20. 229—51. März. Johns Hopkins Univ.)

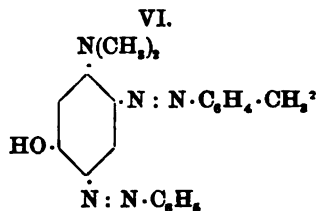
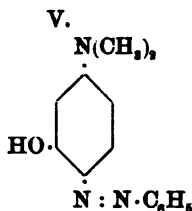
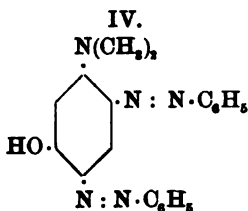
BODLÄNDER.

Karl Bülow u. Hans Wolfs, *Über neue Repräsentanten der primären Disazofarbstoffe der Benzolreihe.* Die Farbstoffe, welche den Gegenstand der vorliegenden Unters. bilden, leiten sich von m-Dimethylaminophenol (I.) ab; in saurer Leg. ver-

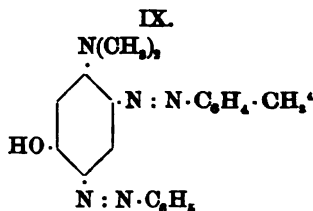
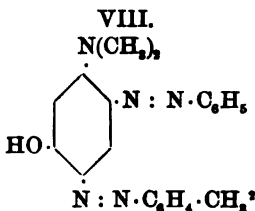
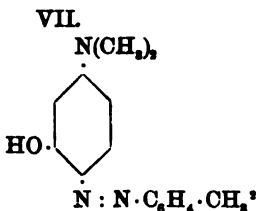


einigt sich dasselbe mit Diazoverbb. zu primären Monoazofarbstoffen vom Typus II., die ihrerseits in alkoh.-alkal. Leg. sich nochmals mit Diazoverbb. kombinieren lassen

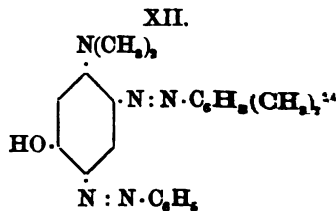
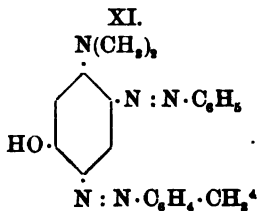
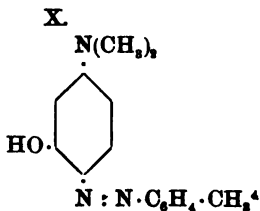
zu Disazofarbstoffen der Form III., die nach der „Natürlichen Systematik der Azofarbstoffe“ von BÜLOW als $b.NH_2 \cdot OH \cdot pr.$ -Disazofarbstoffe zu bezeichnen sind. — *1-Oxy-3-dimethylaminobenzoldisazo-4,6-benzol* (IV.; nach BÜLOW: [b. Anilinazo] h. pr.-3,1-Oxydimethylanilin $OH \cdot NH_2$ [azo-b. Anilin]) entsteht nach der angegebenen Methode aus dem von v. GOLDBERGER (Inaug.-Diss. Zürich) beschriebenen Benzolazo-2-oxy-4-dimethylaminobenzol (V.) und Diazobenzollag. Schwarzbraune Krystallaggregare aus



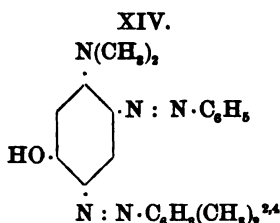
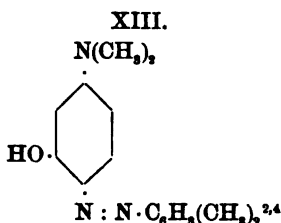
viel A., F. 136°; fast unl. in W., Lg.; l. in k. A., A., Eg., Bzl., OS₂; die rotbraune Lg. in konz. Schwefels. wird beim Verdünnen mit W. grün, dann gelbbraun. — *1-Oxy-3-dimethylaminobenzoldisazo-6-benzol-4-o-toluol* (VI.), aus V. und diazotiertem o-Toluidin. Rotbraune, glänzende Krystalle aus A., F. 139–140°; unl. in W.; wl. in k. A., Lg., Eg.; l. in Ä., Bzl., OS₂; die dunkelrote Lg. in konz. Schwefelsäure wird durch Wasserzusatz grün, dann braunrot. — *o-Toluolazo-2-oxy-4-dimethylamidobenzol* (VII.) entsteht in guter Ausbeute, wenn man zur Lg. von 5 g m-Dimethylamidophenol in 200 ccm mit 10%iger HCl angesäuertem W. die aus 2,21 g o-Toluidin erhaltene Diazolag. u. dann, unter ständigem Rühren u. guter Kühlung, tropfenweise so viel 10%iger Acetatl. zuzufügen läßt, bis die freie S. abgestumpft ist. Dunkelrote, derbe Krystalle aus A., F. 125–127°; l. in A., Ä., Eg., Bzl., OS₂, Lg.; liefert bei der Kombination mit Diazobenzolchlorid das der Verb. VI. isomere *1-Oxy-3-dimethylamidobenzoldisazo-4-benzol-6-o-toluol* (VIII.). Braune Blättchen mit schwach



grünem Reflex aus A., F. 124°; Lg. in konz. Schwefelsäure dunkelrot. — *1-Oxy-3-dimethylaminobenzoldisazo-6-benzol-4-p-toluol* (IX.), aus V. u. diazotiertem p-Toluidin. Dunkelrote, grünlich glänzende Krystalle aus A., F. 149°; die kirschrote Lg. in konz. Schwefels. wird auf Wasserzusatz grün, dann braunrot; unl. in W.; wl. in k. A., Lg.; l. in Ä., Eg., Bzl., OS₂, h. A. — *p-Toluolazo-2-oxy-4-dimethylamidobenzol* (X.), aus m-Dimethylamidophenol und diazotiertem p-Toluidin in essigsaurer Lg.; rote,



glänzende Nadeln aus A., F. 169—170°; unl. in W.; l. in A., Ä., Lg., Bzl., Eg., CS₂; Lsg. in konz. Schwefels. bräunlichgelb; bei der Paarung mit Diazobenzol wird das dem Farbstoff IX. isomere *1-Oxy-3-dimethylamidobenzoldisazo-4-benzol-6-p-toluol* (XI.) gewonnen; braunschwarze Blättchen mit prachtvoll grünem Reflex aus A., F. 143—144°; unl. in W.; wl. in k. A., Lg., Eg.; l. in Ä., CS₂; die kirschrote Lsg. in konz. Schwefels. färbt sich bei der Zugabe von W. grün, dann rotbraun. — *1-Oxy-3-dimethylaminobenzoldisazo-6-benzol-4-m-xylydin* (XII.). Braune, grün schimmernde Krystalle aus A., F. 142°; unl. in W.; wl. in k. A., Lg., Eg.; l. in Ä., Bzl., CS₂, h. A., Lg., Eg.; die blaurote Lsg. in konz. Schwefels. wird auf Zusatz von W. grün, dann rotbraun. — *m-Xylyldinazo-2-oxy-4-dimethylaminobenzol* (XIII.), aus Diazo-m-xylole u. m-Dimethyl-



amidophenol in verd. essigsaurer Lsg. Braunrote Krystalle aus A., F. 166—168°; unl. in W.; wl. in Lg.; l. in A., Ä., Eg., Bzl., CS₂; liefert, in alkoh.-alkal. Lsg. mit Diazobenzol gekuppelt, *1-Oxy-3-dimethylaminobenzoldisazo-4-benzol-6-m-xylydin* (XIV.). Dunkle, bronzeglänzende Blättchen aus A., F. 161°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 488 bis 494. 28/3. [28/2.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.)

STELZNER.

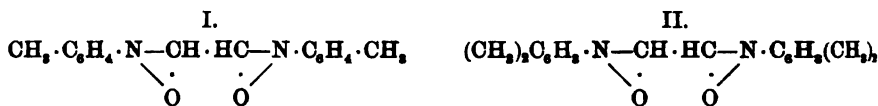
H. von Pechmann u. Aug. Nold, Über die Einwirkung von Diazomethan auf Substitutionsprodukte des Nitrosobenzols. Die erzielten Resultate fassen die Autoren einstweilen dahin zusammen, daß zwei Orthosubstituenten zur NO-Gruppe die Glyoximätherrk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2461. 2871; **31**. 293; C. **97**. II. 1139; **98**. I. 91. 728) nicht stören, selbst wenn noch ein Br-Atom als Parasubstituent vorhanden ist; die Rk. wird aber erschwert oder ganz verhindert, wenn bei Triderivaten des C₆H₄.NO die o-ständigen H-Atome durch CH₃ ersetzt werden, und gleichzeitig in Parastellung sich eine CH₃- oder N(CH₃)₂-Gruppe befindet. Das Nitrosomesitylen wird durch Diazomethan lediglich reduziert und Nitrosoantipyrin reagiert überhaupt nicht mit $\text{N} \cdot \text{N} > \text{CH}_3$. — Aus p-Nitrosotoluol u. Diazomethan entstand der schon von

BAMBERGER (Vierteljahrsschr. d. Züricher naturf. Ges. **1896**. 178) aus p-Tolylhydroxylamin u. Formaldehyd erhaltene *Glyoxim-N-p-tolyläther* [I]; gelbe Blättchen aus A.; F. 218°; wird von alkoh. KOH in *p-Axoxyltoluol*, CH₃·C₆H₄·N=N·C₆H₄·CH₃,

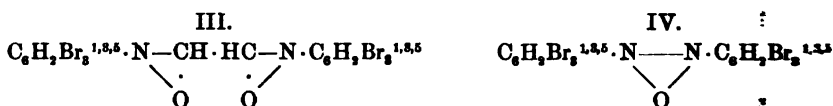


vom F. 70—71°, übergeführt. — *Glyoxim-o-tolyläther*, C₁₀H₁₀N₂O₂; gelbe Nadeln oder Blättchen aus A.; F. 198°; bei der Einw. von alkoh. KOH entsteht, neben anderen Verbh., *o-Axoxyltoluol*, C₁₄H₁₄N₂O, vom F. 59—60°. — *1,3,4-Xylylhydroxylamin*, (CH₃)₃C₆H₃·(NH·OH)⁴, wurde — wie auch die folgenden Hydroxylamine — durch Reduktion des betreffenden Nitrokörpers mit Zn-Staub in wss.-alkoh. Lsg. bei Gegenwart von NH₄Cl dargestellt. Rhombische Blättchen aus Bzl. + Lg.; F. 66°; liefert bei der Oxydation mit Schwefels. + Dichromat das *1,3,4-Nitrosoxylole*, (CH₃)₃C₆H₃·NO⁴, welches, mit Wasserdampf übergetrieben, ein grünes Öl darstellt, das in Eis zu Krystallen vom F. 47,5° erstarrt und mit Diazomethan den *Glyoxim-N-1,3,4-xylyl-äther* (II.) ergibt (gelbe Prismen aus A.; F. 198°). — Behufs Gewinnung des *2-Nitro-m-xylole*, (CH₃)₃C₆H₃·NO², wurde käufliches Trinitro-m-xylole nach MIOLATI und

LOTTI (Gaz. chim. ital. 27. I. 293; C. 97. I. 1122) zum Nitrodiamin reduziert und aus diesem die beiden NH_2 -Gruppen mittels N_2O_5 in Gegenwart von Kupferwasserstoff eliminiert. — 1,2,3-Xylylhydroxylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{OH})^2$. Verfilzte



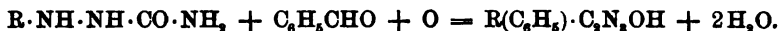
Nadeln aus Lg.; F. 98°. — 1,2,3-Nitrosoxytol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NO}^2$. Farblose Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 144–145°; reagiert mit Diazomethan anscheinend nicht glatt; der 1,2,3-Glyoxim-N-m-xylylläther, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, wurde deshalb aus dem Hydroxylamin u. Glyoxal bereitet. Orangegelbe Nadeln aus A.; F. 203,5° unter Zers. — Mesitylhydroxylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$. Verfilzte Nadeln aus Bzl.-Lg., die, frisch umkrystallisiert, bei 105°, 24 Stdn. später bei 95° schm.; BAMBERGER (Privatmittel.) beobachtete 116°. — Nitrosomesitylen, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NO}$, muß, wenn man die fast ausschließliche Bildung von Xylochinon vermeiden will, durch Eintragen der sauren Lsg. des Hydroxylamins in das Oxydationsgemisch dargestellt werden. Rhombische Blätter aus verd. A.; F. 129° (BAMBERGER: 121,5–122,5°); wird von Diazomethan wieder zur Hydroxylaminverb. reduziert. — Nitroso-1,3,5-tribrombenzol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{NO}$, wird — nach Vers. von W. Schmitz — aus dem Nitrotribrombenzol (JACKSON u. BENTLEY, Amer. Chem. J. 14. 363; C. 92. II. 459) in guter Ausbeute durch Reduktion mit Zn-Staub in wss.-alkoh. Lsg. bei Ggw. von CaCl_2 erhalten; Nadeln aus A. oder Bzl.; F. 132° unter Zers.; reduziert FEHLING'sche Lsg. nur langsam; beim Kochen mit derselben entsteht eine fast schwarze Fl.; giebt mit alkoh. KOH eine rote Lsg.; wird von Glyoxal, Formaldehyd oder Phenylhydrazin zu symmetrischem Tribromanilin, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{NH}_2$, reduziert; bei der Oxydation mit CrO_2 entstehen Hexabromazoxybenzol u. Tribrombenzol, neben dem Nitroso-1,3,5-tribrombenzol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{NO}$. Letzteres krystallisiert aus 15–20 Tln. A. oder Bzl.-Lg., schm. bei 120°, ist wl., schwer flüchtig mit Wasserdampf u. zeigt im gel. oder geschm. Zustand grüne Farbe; beim Kochen mit alkoh. KOH liefert es eine rote Lsg.; von Phenylhydrazin wird es zu symm. Tribromanilin reduziert; mit Diazomethan liefert es den 1,3,5-Tribromglyoxim-N-phenylläther (III). Hellgelbe Nadelchen aus $\text{CHCl}_3 + \text{Ä.}$; F. 249,5° unter Zers.; l. in sd. Bzl., CHCl_3 , Eg.; wird weder von FEHLING'scher Lsg., noch von Essigsäureanhydrid + Na-Acetat verändert; beim Erhitzen mit starken SS. entsteht Tribromanilin; k. alkoh. KOH liefert eine rote Lsg.; bei der Spaltung durch Phenylhydrazin werden Glyoxal u. Tribromphenylhydroxylamin, bez. Glyoxalosazon und Tribromanilin erhalten. — Symmetrisches Hexabromazoxybenzol (IV.) scheidet



sich allmählich aus dem Filtrat vom Tribromnitrosobenzol (s. o.) ab; rotgelbstichige, glänzende, rautenförmige Blättchen aus Bzl. + A.; F. 215° unter Zers.; die Lsg. in konz. Schwefels. färbt sich beim Erwärmen rot; wird von Zn-Staub in sd. alkoh. Lsg. bei Ggw. von 10% iger NH_4Cl -Lsg. zum symmetrischen Hexabromhydraxobenzol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3$, reduziert. Weiße, sich leicht rötende Nadeln aus verd. A.; F. 126–127°; konz. Schwefels. l. mit roter Farbe; wird besser aus der nachstehend beschriebenen Azoverb. durch Kochen mit Zn-Staub und A. dargestellt. — Symmetrisches Hexabromazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3^{1,3,5}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3^{1,3,5}$, ist durch Kochen der (rohen) Hydrazoverb. mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Eg.}$ erhältlich; rote Nadeln aus Bzl.; F. 213°;

wl.; Lsg. in konz. Schwefels. rot. — 2-Nitroso-1,3,5-dimethyl-m-xylydin, $C_8H_2(CH_3)_3 \cdot (NO) \cdot N(CH_3)_2$, aus dem symm. Dimethyl-m-xylydin von NOELTING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 563. Anm.; C. **91**. I. 791); gelbstichig grüne Nadeln aus verd. A., bez. grüne Prismen aus Bzl.-Lg.; $F. 104^\circ$; reagiert nicht mit äther. Diazomethanlsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 557—65. 28/3. [17/3.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

George Young u. Benjamin Mitchell Stockwell, Bildung von Oxytriazolen aus Semicarboxiden. Oxytriazole wurden nach der Gleichung dargestellt:



R bedeutet ein aromatisches Radikal. Es wurden folgende Substanzen beschrieben: *p*-Tolylsemicarbazid, F. 187—188°, *Acetyl-p*-tolylsemicarbazid, F. 212,5°, *Benzoyl-p*-tolylsemicarbazid, F. 218°, *p*-Tolylazocarbamid, F. 142°, *5-Phenyl-1-p*-tolyl-3-oxytriazol, F. 242°, *Acetylphenyl-p*-tolyl-oxytriazol, F. 112—113°, *Benzoylphenyl-p*-tolyl-oxytriazol, F. 132°, *Phenyl-p*-tolyläthoxytriazol, F. 51—52°, β -Naphtylsemicarbazid, F. 225°, *Phenyl- β -naphtyloxytriazol*, F. 274—275°, *Acetylphenyl- β -naphtyloxytriazol*, F. 142 bis 143°, *Benzoylphenyl- β -naphtyloxytriazol*, F. 141—142°, *m*-Nitrophenylsemicarbazid, F. 195°, *Benzoyl-m*-nitrophenylsemicarbazid, F. 188—189°, *m*-Nitrophenylazocarbamid, F. 168—169°, *5-Phenyl-1-m*-nitrophenyl-3-oxytriazol, F. 235°, *Acetylphenyl-m*-nitrophenyloxytriazol, F. 130—132°, *Benzoyl-m*-nitrodiphenyloxytriazol, F. 168°, *Nitrodiphenyläthoxytriazol*, F. 96°. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 73. [17/3.*].)

BODLÄNDER.

H. Lloyd Snape, Die Einwirkung von Diisocyanaten auf Amidoverbindungen.

Es wurde durch Einw. von Diphenylendiisocyanat auf Phenylhydrazin in äth. Lsg. *Diphenylendiphenylsemicarbazid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, dargestellt; weißes Pulver, unl. in den üblichen organischen Fll., giebt mit Kupfersulfat schokoladenbraune Farbe, die auf Zusatz von Ammoniak in Grün übergeht. *Toluylendiphenylsemicarbazid*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (1:2:4), wurde durch Einw. von 1:2:4 Toluylendiisocyanat auf eine äth. Lsg. von Phenylhydrazin dargestellt. Das aus A. umkrystallisierte Prod. bildet farblose Krystalle, F. 203°, unter Zers. und ist nur in A. etwas l. Mit Kupfersulfat giebt es eine weinrote Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in Grün übergeht. 1:2:4-Diphenyltoluyldiharnstoff, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, entsteht beim Mischen äth. Lsgg. von Anilin u. Toluylendiisocyanat. Das aus A. umkrystallisierte Prod. bildet mkr. Nadeln, F. 261°, unter Zers. u. ist in Methyl-, Äthyl- u. Amylalkohol wl. 1:2:4-Toluyldiharnstoff, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$, wurde durch Behandlung einer äth. Lsg. von Toluylendiisocyanat mit Ammoniak und Krystallisation aus W. dargestellt. Kleine Krystalle, F. 252° unter Zers., wl. in A. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 75. [17/3.*])

BODLÄNDER.

BODLÄNDER.

W. Hentschel, *Synthese von Diphenylhydantoin.* Das Diphenylhydantoin (IV.) ist von BISCHOFF und HAUSDÖRFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2273; C. 92. II. 466) vom Anilidoessigester aus bereits auf dem aus Tabelle I. ersichtlichen Wege synthetisiert worden; Vf. hat jetzt das bequemere, aus Tabelle II. sich ergebende Verf. benutzt.

Tabelle I.

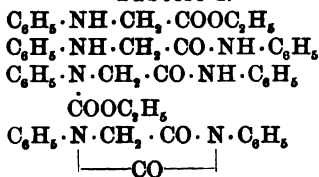
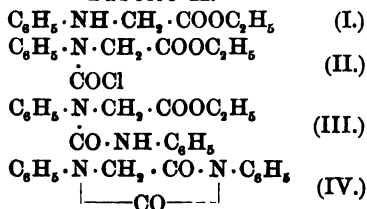


Tabelle II.



Beim Einleiten von COCl_2 in die Bal.-Lsg. des *Anilidoessigesters* (I.) bildet sich das *Essigester-carbaminsäurechlorid* (II.); groÙe, flache, wasserhelle Prismen aus P.Ae. + A.; schm. bei 60° und zers. bei höherer Temperatur; wl. in P.Ae., sonst ll. Beim Erwärmen mit Anilin geht es in den *Carbanilphenylglycinester* (III.) über, der sich schon bei wiederholtem Umkrystallisieren aus A. in das *Diphenylhydantoin* (IV.) umwandelt, das in glänzenden Blättchen mit den von BISCHOFF und HAUSDÖRFER angegebenen Eigenschaften erhalten wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 508—10. 28/3. [7/3.] Privatlab. Seiffersdorf.)
STELZNER.

S. Ruhemann, *Bildung von α - α' -Dihydroxypyridin*. Beim Kochen von α - α' -Dihydroxydinikotinsäureäthylester mit konz. Salzs. entsteht das salzss. α - α' -Dihydroxypyridin, aus welchem Ammoniak die Base entbindet; F. 192 — 193° . Dieselbe Substanz wird auch aus dem Äthoxypyridondicarbonsäuremonoäthyläther von GUTHZEIT und DRESSEL durch sd. Salzs. erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**, Nr. 191. 73—74. [17/3.])
BODLÄNDER.

Leopold Kohn und Victor Kulisch, *Zur Kenntnis des Strophantins*. Veranlaßt durch die kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 271; C. **98**, I. 742) von THOMS publizierte Arbeit über das Vorkommen von Cholin und Trigonellin im Strophanthussamen, machen Vff. die folgende vorläufige Mitteilung. Sie haben, in Anlehnung an die von ARNAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences **107**, 1162; Journ. de Pharm. **19**, 245; C. **89**, I. 201) gegebene Methode krystallisiertes, N-freies *Strophantin* wie folgt dargestellt: Die Strophanthussamen werden zunächst von den langgestielten fedrigen Schöpfen gereinigt, dann möglichst fein zerstoÙen und im Soxhlet mittels P.Ae. von Öl befreit; das wieder getrocknete Material lieferte hierauf mit 70%igem A. ein Extrakt, welches, mit Pb-Acetat und PbO gefällt und mit H_2S entbleit, beim Einengen im Vakuum nach mehrtägigem Stehen das Rohstrophantin krystallinisch abschied. Ausbeute 3—5 g pro 1 kg Kombé- und Hispidussamen. Die Analysen des noch mehrfach aus W. umkrystallisierten, weißen, neutralen Prod. führten zu der schon von ARNAUD aufgestellten Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_{12}$. — Die Methoxylbestimmung wies eine OCH_3 -Gruppe nach. — Bei der Einw. von Mineralass. wurde, neben Strophantidin, die Lsg. einer Substanz erhalten, die zwar FEHLING'sche Lsg. reduzierte, jedoch sonst keine für die Glucose charakteristische Rk. gab, weshalb Vff. auch bezweifeln, daß das Strophantin, wie FRASER angenommen hat, ein Glykosid ist. (Vergl. das folgende Ref.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 514—16. 28/3. [14/3.] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.)
STELZNER.

Franz Feist, *Strophantin und Strophantidin*. Wie THOMS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 271. 404; C. **98**, I. 742) und die Autoren der vorstehend referierten Arbeit, hat sich auch Vf. mit der Untersuchung der Strophanthussamen beschäftigt; seine Resultate sind bisher die folgenden: Im Handel unterscheidet man grünen und braunen Samen u. führt ersteren auf Strophanthus Kombé, letzteren auf *Str. hispidus* zurück; echter Kombéssamen und das Strophantin aus diesem geben mit konz. Schwefels. fast momentan eine smaragdgrüne Färbung. Als Hispidussamen kursieren sehr verschiedene Sorten im Handel, der echte giebt mit konz. Schwefels. ebenfalls eine Grünfärbung, der falsche — der mithin gar kein wahres Strophantin enthält — jedoch eine Rotfärbung. — Reines *Strophantin*, für welches Vf. die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_{11}$ bzw. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O}$ mit Vorbehalt aufstellt, reduziert FEHLING'sche Lsg. selbst nicht in der Wärme u. ist optisch inaktiv (Unterschied von dem ARNAUD'schen Strophantin, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_{12}$, welches anscheinend auch KOHN und KULISCH (vgl. vorstehendes Ref.) in Händen haben). Es absorbiert Luftfeuchtigkeit, vermag mehrere Hydrate zu bilden, enthält lufttrocken 1 Mol. H_2O , welches es nur schwierig vollständig abgiebt; über Schwefels. getrocknetes Material schm. bei 170° unter Zers. und ist hygroskopisch, jedoch nicht zerfließlich; die Molekulargewichtsbestimmung lieferte auf die angeführte

Formel gut passende Werte. — Dafs das Strophantin, wie FRASER und andere angenommen haben, beim Erwärmen mit SS. in Strophantidin (s. u.) und Glucose gespalten wird, ist unrichtig. Dampft man das von überschüssiger S. befreite Filtrat vom Strophantidin ein, so erhält man einen Sirup, der allmählich fest und pulverisierbar wird; zieht man diesen Rückstand mit Methylalkohol aus, so hinterbleibt eine weisse, mikrokrySTALLINISCHE Verb. $C_{18}H_{24}O_{10}$ vom F. 207°; sl. in W., zll. in h. A., Aceton; swl. in Methylalkohol; fast unl. in Ä., Lg. etc.; reduziert FEHLING'sche Lsg. erst nach längerem Kochen, vereinigt sich nicht mit Phenylhydrazin, gärt nicht direkt mit Hefe; $[\alpha]_D = 8^{\circ}24'$ in 5,76% ig. Lsg.; giebt bei der Oxydation mit Salpeters. reichlich Oxalsäure, jedoch weder Zuckers. noch Schleims.; bei der Dest. mit HCl oder beim Erhitzen mit Schwefels. auf 120° wird weder Furfural, noch Formaldehyd erhalten; Benzoës. liefs sich ebenfalls nicht nachweisen; der Destillationsrückstand reduzierte FEHLING'sche Lsg. leicht; beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN entstand ein Gemisch eines Dibenzoates vom F. 136° u. einer Verb. $C_{30}H_{24}O_6$ vom F. 68°, welch' letztere vielleicht ein Tribenzoat $-3H_2O$ ist. — Die Verb. $C_{18}H_{24}O_{10}$ scheint demnach ein methylierter Zucker zu sein, der aber weniger O enthält, als einer Saccharose entspricht; derartige O-arme Kohlehydrate sind bereits in der Antiarose, $C_6H_{12}O_4$, und der Digitoxose, $C_9H_{18}O_6$, bekannt. — Das aus dem wasserl. Rückstand mit Methylalkohol Extrahierte stellte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen stark reduzierenden, nur schwer erstarrenden Sirup dar; mit Phenylhydrazin waren aus demselben nur geringe Mengen eines gelben wl. Osazons vom F. 209—210° abzuscheiden, sodafs Dextrose — wenn überhaupt — nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein kann. Durch häufiges Umlösen in A. und Hineinfiltrieren in Ä. gelang schliesslich die Umwandlung des Sirups in weisse Flocken vom F. 95°. Dieses Prod. — vielleicht noch ein Gemisch verschiedener Zucker — ist sl. in W., reduziert FEHLING'sche Lsg. sofort unter Entw. von Formaldehyd u. besitzt kein wl. Osazon; es ist vielleicht identisch mit dem Zucker, den ARNAUD aus Ouiabain isoliert u. — ohne nähere Angaben — für Rhamnose erklärt hat.

Das Strophantidin, welches FRASER entdeckt, jedoch nicht analysiert hat, krystallisiert aus Methyl- oder Äthylalkohol in schönen, glänzenden Nadeln, die (nach GRUBENMANN) monosymmetrisch sind, bei 169—170° schm., bei 176° aufschäumen, beim Erkalten wieder erstarren und dann erst bei 232° schm.; die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{28}O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$; beim Trocknen verliert die Verb. 1 Mol. H_2O , absorbiert aber rasch wieder Luftfeuchtigkeit; unl. in W., Ä., Lg.; wl. in Bzl., $CHCl_3$; ll. in A., Aceton, Eg.; l. in konz. Schwefels. mit blafsiegelroter Farbe; bildet kein in A. wl. Pikrat; reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht; absorbiert Br nur sehr langsam; liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Benzoesäure; reduziert $KMnO_4$ in Sodalg. nur langsam, in ätzalkalischer Lsg. dagegen rasch unter Grünfärbung und B. von Oxals. und Essigs.; enthält keine OCH_3 -Gruppen. Die braungelbe Lsg. in sd. Alkali scheidet beim Ansäuern ein Gemisch zweier Verbb. aus, das sich durch Methylalkohol trennen liefs. Das Hauptprod. ist die hellgelbe mikrokrySTALLINISCHE Verb. $C_{24}H_{30}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ vom F. 294° unter Zers.; diese Substanz färbt sich, wasserfrei, bei 286 bis 290° dunkel und zers. sich bei 350—360°, ohne zu schm.; frisch gefällt ist sie in Soda l., nach dem Trocknen oder längeren Stehen jedoch nicht mehr; da sie alsdann aber noch von w. Alkalien gelöst wird, so darf man sie als Anhydrid, Laktone oder dergl. derjenigen S. ansehen, deren Ester das Strophantidin ist. Die Verb. ist ll. in A., Aceton, schwerer in Methylalkohol; unl. in Lg., Ä.; l. in konz. Schwefels. mit tiefvioletter Farbe; liefert beim Verestern mit 3% ig. alkoh. Salzs. nicht Strophantidin zurück, sondern giebt einen weissen, noch nicht näher untersuchten Körper von hohem F. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ werden 12 Atome O pro Mol. verbraucht unter B. einer amorphen S., die oberhalb 340° schm. und in A., $CHCl_3$ l., in kaltem Aceton, Ä., Lg., W. fast unl. ist. — Das zweite, in Methylalkohol leichter lösliche

der obigen Verseifungsprodd. ist eine *Verb.* ($C_7H_{10}O_4$)₂ und gleicht in mancher Hinsicht der *Digitalsäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, aus Digitogenin (KILIANI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 345; C. 91. I. 587); Nadelchen aus verd. A.; F. 198,5°; unl. in Soda; l. in Alkali; ll. in A., Aceton, wl. in Ä., Lg.; die ziegelrote Lsg. in konz. Schwefels. umgibt sich bald mit einem grünen Ring und scheidet auf Zusatz von W. blaugrüne Flocken ab; beim Auflösen in konz. Salpeters. entsteht unter Gasentw. eine Fl., die beim Verdünnen klar bleibt (Unterschiede vom Strophantidin.) — Bei der Einw. von Br auf in Ä. gel. Strophantidin entstehen die *Verb.* $C_{99}H_{51}Br_5O_{10}$ (weiss; F. 126°) und $C_{99}H_{51}Br_{11}O_4$ (gelb; schm. bei 160° und zers. bei 174° unter Schäumen); die Oxydation mit Br + NaOH ergibt eine zweibasische *Säure* $C_{99}H_{54}Br_5O_{10}$, die bei 163° schm. und sich bei 170° zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 534—41. 28/3. [14/3.] Eidgenöss. Polytechnikum Zürich.)

STELZNER.

Armendariz, Garrin ist ein in der bitteren Rinde von *Garrya racemosa* (mexikanische Cornaceae) befindliches Alkaloid. Es bildet geruchlose, nicht flüchtige, bitter schmeckende Krystalle, welche ll. in W. und A. sind und mit HNO_3 rosa gefärbt werden. Das Alkaloid hat die Eigenschaft, die Zahl und Tiefe der Respirationsbewegungen zu erhöhen. (Bull. Soc. ph. Brux.; Apoth.-Ztg. 13. 178. 12/3.) v. SODEN.

Garrin (vorst. Ref.) ist identisch mit *Garryin*, welches W. Ross schon 1884 aus den Zweigen und Wurzeln von *Garrya Fremontii* gewonnen hat. (Pharm. Centr.-H. 39. 205. 24/3.)

v. SODEN.

T. B. Wood, W. T. N. Spivey und T. H. Easterfield, Cannabinol. Bei Fortführung ihrer Unterss. des Cannabinols, des giftigen Harzes aus indischem Hanf (J. Chem. Soc. London 69. 539; C. 96. I. 1278), fanden die Vff., daß die Substanz unter schwacher Zers. bei etwa 400° siedet. Die DD. bei der Temperatur des sd. Schwefels entspricht der Formel $C_{18}H_{24}O_8$. Die Behandlung des Cannabinols mit Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und Phosphorsäureanhydrid ergab, daß eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid entsteht eine krystallinische Substanz, F. 75°, der die Vff. die Formel $C_{18}H_{22}O_8$ zuschreiben, während DUNSTAN und HENRY (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. 44; C. 98. I. 849) annehmen, daß sie die Formel $C_{18}H_{22}OCOCH_3$ besitzt. Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffs. entstehen weder Jodäthyl, noch Jodmethyl. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr entsteht ein KW-stoff $C_{18}H_{22}$. Kocht man lange mit oder ohne entwässernde Stoffe, so entsteht ein KW-stoff $C_{18}H_{14}$.

Bei der Oxydation mit wss. Chroms., alkal. oder saurer Permanganatlsg. oder verd. Salpeters. entsteht eine Caproyls. u. wahrscheinlich auch niedrigere Fettsäuren. Durch rauchende Salpeters. in k. Eg. wird ein Kohlenstoffatom als CO_2 entfernt, u. es entsteht eine rote, amorphe Substanz der Formel $C_{17}H_{20}N_2O_8$. Diese geht beim Kochen mit Salpeters. in eine hellrote Substanz, $C_{17}H_{20}N_2O_8$, über, welche bei weiterer Oxydation neben anderen Substanzen eine gelbe, krystallinische S. liefert. Diese hat die Formel $C_{15}H_{18}N_2O_8$, bildet wl. Salze des Natriums, Ammoniums und Silbers und ist wahrscheinlich ein Dinitrophenol. Daneben bildet sich eine *Verb.*, $C_{11}H_{11}NO_4$, deren Eigenschaften mit denen des Oxycannabins von BOLAS u. FRANCES übereinstimmt. Die *Verb.* ist, wie DUNSTAN und HENRY gezeigt haben, ein Nitrolakton. Für die nichtnitrierte Oxyssäure, das Ausgangsprod. der Nitroverb., schlagen die Vff. den Namen *Cannabinsäure* vor. Durch Reduktion des Nitrolaktons mit Jodwasserstoff oder mit Zinn u. Salzs. entsteht das *Amidocannabinolaktone*, $C_{11}H_{11}O_2NH_2$; farblose Krystalle, F. 119°, läßt sich leicht aus h. W. umkrystallisieren. Die Salze werden durch W. zersetzt. Das Jodid und Chloroplatinat wurden analysiert. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 191. 66—67. [17/3.*])

BODLÄNDER.

J. Gordon Parker, Der Einfluss verschiedener Temperaturen bei der Extraktion von Tanninsubstanzen. Es ergab sich aus Verss. mit Divi-Divi, Algarobilla, Valonia,

Gambier, Quebracho und anderen Gerbmaterien, daß die Ausbeute an Gerbstoff mit der Temperatur der Extraktion nur bis zu einem Maximum steigt u. bei höherer Temperatur sinkt. Das tritt am stärksten bei Quebracho hervor; der Gerbstoffgehalt des Extraktes steigt von 41,2% bei 0–15° auf 70,3% bei 80–90° und sinkt auf 60,6% bei halbstündigem Kochen. Der Gehalt des Extraktes an Gesamtfarbstoff u. an dessen roten und gelben Komponenten steigt mit der Temperatur, ohne daß ein Maximum erreicht wird. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 106–10. 28/2. London Section. [3/1.*].) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

E. Gérard, *Über die Cholesterine der niederen Pflanzen.* Zur Fortsetzung seiner früheren Unterss. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 114. 1544; 121. 723; J. Pharm. Chim. [6] 1. 601; C. 92. II. 287; 95. II. 229) hat Vf. die Cholesterine aus einer Mikrobe, dem weißen Staphylococcus, u. aus einer Alge (*Fucus crispus*) untersucht. I. Cholesterin aus dem weißen Staphylococcus. Auf Peptonbouillon wurden Kulturen des Staphylococcus drei Monate lang gezüchtet, dann pro Liter Bouillon 40 g HCl zugesetzt und gekocht. Die in großen Flocken vereinigten Mikroben (vgl. NENCKI, J. pr. Chem. 20. 443) wurden abfiltriert, mit W. gewaschen, abgesaugt und mit sd. A. behandelt. Der Verdampfungsrückstand des A. wurde mit Ä. behandelt, welcher beim Verdampfen eine ölige M. zurückließ, welche mit alkoh. NaOH verseift wurde. Das Verseifungsprod. wurde mit Ä. extrahiert u. der Verdampfungsrückstand des Ä. aus A. umkrystallisiert. Das erhaltene Cholesterin krystallisierte in rechteckigen Krystallen. Wegen der geringen Menge konnten die physikalischen Eigenschaften nicht festgestellt werden. Doch konnte mittels der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 121. 725) angegebenen Rkk. festgestellt werden, daß dieses aus dem Protoplasma einer Mikrobe gewonnene Cholesterin zur Gruppe des Ergosterins gehört. Es verändert sich wie die Cholesterine der niederen Pflanzen an der Luft, wobei es gefärbt wird.

II. Cholesterin aus *Fucus crispus*. Das durch Extraktion von *Fucus crispus* mit A., Verseifen mit alkoh. KOH etc. gewonnene Cholesterin zeigt ebenfalls alle Rkk. der Cholesterine der Cryptogamen u. ist von dem Tiercholesterin verschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 909–11. [21/3.*].) HESSE.

Dioscoride Vitali, *Über die Gegenwart organisch gebundenen Jods im Harn nach Darreichung von Jodkalium.* Vf. sucht organisch gebundenes Jod im Harn nach Darreichung von Jodkalium mit Hilfe der Methode zu entdecken, die er zum Nachweis organisch gebundenen Chlors im Harn verwendet hat (vergl. Boll. Chim. Farm. 36. 289; C. 97. II. 44). Es ergibt sich in der That bei diesen Verss., daß in den betr. Harnen organisch gebundenes Jod vorhanden ist, nur muß beim Nachweis desselben darauf Rücksicht genommen werden, daß beim Glühen der geringen Menge jodhaltiger Substanz mit Alkali und viel Salpeter das Jod nicht in Jodkali, sondern in jodsaures Kali übergeht. Um die Jodrk. zu bekommen, ist es daher nötig, die Schmelze mit wenig SO₂ zur Reduktion des jodsauren Salzes zu behandeln. Wenn indessen auch der Harn organische Jodverb. enthält, so ist damit noch nicht erwiesen, daß solche schon die Nieren passiert haben. Das Jodalkali kann auch durch die SS. des Harns in HJ verwandelt werden, letztere Verb. kann freies Jod abscheiden, und das Jod endlich erst im Harn selbst die organischen Jodverb. erzeugen (vergl. auch CORONEDI und MARCHETTI, Annali Chim. Farm. 24. 433; C. 96. II. 1041 und D. VITALI, Boll. Chim. Farm. 37. 65; C. 98. I. 665). (Ann. di Farmacoterap. e Chim. 1898. 58–67. Febr. [19/12. 1897.*] Bologna. Accad. delle Sc.) FROMM.

Thomas, Über die Wirkung einiger narkotischer Stoffe auf die Blutgase, die Blutalkaleszenz und die roten Blutkörperchen. Vf. hat früher (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 23.) gezeigt, daß Kaninchen bei vorheriger Alkoholfuhr durch viel geringere Dosen Kommabacillen, als Tiere im nüchternen Zustande zu Grunde gehen, da durch die Alkoholfuhr die bakterienfeindliche Wirkung des Blutes geschwächt war. Es sollte jetzt untersucht werden, welche Bestandteile des Blutes durch den A. so verändert werden, daß sie die bakteriziden Eigenschaften des Blutes herabsetzen. Es ergab sich, daß durch die akute Alkoholintoxikation sowohl die Menge der Kohlensäure, als auch die Alkaleszenz des Blutes wesentlich herabgesetzt wird, und zwar infolge der Vermehrung der flüchtigen Fettsäuren. Bei chronischem Alkoholismus tritt dieser Einfluß des A. erst nach Monaten ein. Hingegen wird durch subkutane Injektion von Ä., Morphinum, Chloralhydrat und durch Inhalation von Ä. die Alkaleszenz des Blutes nicht oder fast nicht verändert u. der Kohlensäuregehalt nur im letzten Falle vermehrt, während die Sauerstoffmenge vermindert wird. Die Zahl der roten Blutkörperchen ist teilweise bis auf das Doppelte gesteigert, weil das Blut durch den Mangel an Sauerstoff venös und eingedickt wird.

Die Alkaleszenz wurde durch Titration bestimmt, da dieselbe nicht dem Kohlensäuregehalte durchweg parallel geht. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 1—18. 17/3. Straßburg i. E. Lab. d. med. Klinik.) SIEGFRIED.

B. Brieger und Uhlenhuth, Über Blut- und Organgifte. Das Blutserum von Mensch, Hammel, Schwein, Rind und Kaninchen ist mit Nekrose bewirkenden Toxinen beladen, die unter gewissen pathologischen Veränderungen (Scharlach, Typhus) beim Menschen derart vermehrt zu sein scheinen, daß schon bei geringen subkutanen Dosen Meerschweinchen zu Grunde gehen. Diese Toxine scheinen der Gruppe der *Toxalbumine* anzugehören. Sie sind sehr labil, werden durch A. unter Einbuße ihrer physiologischen Wirkung gefällt, jedoch nicht durch Dialyse oder Filtrieren in ihrem biologischen Verhalten beeinträchtigt. Ammoniumsulfat u. gewisse Chloride der Schwermetalle scheiden sie aus dem Blutserum nahezu quantitativ ab. — Pferdeblutserum u. tierische Organe wie Gehirn, Leber, Niere etc. schützen gegen obige Toxine nicht, sondern enthalten selbst sehr wirksame Toxine, und zwar sind die Organe derselben Tierespezies für die einzelnen Tiere derselben Gattung, subkutan injiziert, giftig. Die *Organtoxine* können den Organen durch Alkalien nicht aber durch physiologische NaCl-Lsg. entzogen werden. Sie werden durch SS. und Kochen zerstört und durch A. gefällt. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 80° verlieren sie ihre giftigen Eigenschaften. (Dtsch. med. Wchschr. 1898. 163; Apoth.-Ztg. 13. 185. 16/3.) v. SODEN.

W. v. Moraczewski, Stoffwechselversuch bei Diabetes mellitus. Vf. konstatierte bei Diabetes mellitus einen deutlichen Phosphor-, Kalk- und Chlorverlust bei jeder Diät. Der Zusatz von Calciumphosphat zur Kost bewirkte eine geringe Stickstoffersparnis, nicht aber derjenige von Kochsalz. Zusatz von Fett thut dies ebenfalls. Derjenige von Calciumphosphat zur Nahrung hatte auch eine Verminderung der Zuckerausscheidung zur Folge. (Z. klin. Med. 34. 59—88. Zürich.) PROSKAUER.

Friedrich von Reusz, Über den Einfluß experimenteller Gallenstauung auf den Glykogengehalt der Leber und der Muskulatur. In einer ersten Versuchsreihe wurden Kaninchen bei Sperrung des Gallenabflusses Traubenzuckerlsg. subkutan injiziert, da per os gereichter Zucker möglicherweise nicht zur Resorption gelangen konnte. Der Traubenzucker wurde nur schlecht resorbiert und nach Tötung der Tiere in bedeutenden Mengen in dem subkutanen Bindegewebe gefunden. Trotzdem waren beträchtliche Mengen Glykogens in der Leber und Muskulatur nachweisbar. Stets fand Glykosurie bei sehr geringer Diurese statt. Ähnliche Resultate wurden er-

halten, als Zucker per os gegeben wurde. Nur ein Teil desselben wurde resorbiert, die Mengen des Glykogens der Leber u. der Muskulatur schwankten wesentlich. Es fand eine starke Vergärung des Zuckers im Darmtraktus statt.

Wurden bei Hunden einzelne Äste des Ductus choledochus unterbunden, so waren die ikterischen Leberpartien wasserreicher, aber nur wenig glykogenärmer, als die normalen, in einem Falle sogar glykogenreicher. Der Diabetesstich rief bei Kaninchen mit unterbundenem Ductus choledochus eine wenn auch geringe Glykosurie hervor. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 41. 19—28. 17/3. Straßburg i. E. Lab. d. med. Klinik.) SIEGFRIED.

Schurig, *Über die Schicksale des Hämoglobins im Organismus.* Selbst nach Injektion bedeutender Mengen Hämoglobins (0,5 g pro Kilo Kaninchen 17 Tage lang) trat das Hämoglobin nicht in den Harn über. Nach Injektion von 1 g Hämoglobin pro Kilo trat erst nach 6 Tagen Hämoglobinurie ein, nachdem das Tier also mehr Hämoglobin aufgenommen und verarbeitet hatte, als es selbst in seinem Blute besaß. In der Galle war Hämoglobin spektroskopisch nur nach Injektion von mehr als 0,5 g pro Kilo Tier nachweisbar. Gallenfarbstoff konnte niemals im Harn der Versuchs-tiere aufgefunden werden, obgleich der Harn häufig sehr dunkel aussah. Nach Injektion von Hämoglobin ist im Bindegewebe selbst Eisen durch Schwefelammonium mikrochemisch nachweisbar. Ein Teil des Hämoglobins wird in der Leber zu Bilirubin umgewandelt, ein anderer Teil von der Milz, dem Knochenmark und der Nierenrinde zu nachweisbaren Eisenverbb. verarbeitet. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 41. 29—59. 17/3. Kiel. Med. Universitätsklinik.) SIEGFRIED.

Leo Schwarz, *Über Bildung von Harnstoff aus Oxaminsäure im Tierkörper.* HOFMEISTER (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 37. 426; C. 96. II. 389) hat gezeigt, daß durch Oxydation der verschiedensten stickstoffhaltigen Verbb. in ammoniakalischer Lsg. durch Kaliumpermanganat Harnstoff gebildet wird, und daß bei dieser oxydativen Harnstoffsynthese als Komponenten „einerseits ein durch Oxydation dieser Substanzen entstandener, die Amidgruppe enthaltender Rest, —CONH₂, andererseits ein durch Oxydation des Ammoniaks entstandener NH₂-Rest“ zu betrachten sind. Es sollte festgestellt werden, ob auch im Tierkörper die Gruppe —CONH₂ mit Ammoniak Harnstoff bildet, oder ob aus dieser Gruppe erst das Amid abgespalten wird. Im letzteren Falle müßte nach Einverleibung von Oxamins., wenn diese überhaupt Harnstoff bildet, Oxals. entstehen. Es müßten dann bei großen Dosen die Symptome der Oxalsäurevergiftung auftreten, die, wenn die Gruppe —CONH₂ direkt in Harnstoff übergeht, ausbleiben müßten. Die Verss. ergaben, daß nur ein kleiner Teil der Oxamins. in Harnstoff übergeht, daß aber hierbei keine Oxals. entsteht. Leberbrei hat nicht die Fähigkeit, aus Oxamins. Harnstoff zu bilden. Der größere Teil der Oxamins. wird unverändert im Harn ausgeschieden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 41. 60—73. 17/3. Prag. Pharmakol. Institut d. deutsch. Univ.) SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Abba u. A. Rondelli, *Das Formaldehyd und die öffentlichen Desinfektionen. Experimentelle Studie.* Vff. haben das Formaldehyd sowohl unter Bedingungen, wie sie im Laboratorium gegeben sind, auf infizierte Substanzen einwirken lassen, als auch mittels der dazu konstruierten App. die direkte Desinfektion von Räumen versucht. Sie fanden, daß je höher die Temperatur und je trockner die Atmosphäre des der Formaldehydeinw. unterworfenen Raumes war, desto mehr auch die Desinfektionskraft des Aldehyds hervortrat. Das letztere besaß, in Übereinstimmung mit den von anderer Seite bereits häufig gemachten Angaben, gar kein Penetrationsver-

mögen. Gewebe, Pelzwerk, Papier, Photographien, Leder-, Holz- und Metallgegenstände werden vom Formaldehyd nicht beschädigt; es greift im gasförmigen Zustande die Farben in keiner Weise an, ausgenommen einige aus Teer gewonnene, bei denen es einen Farbenwechsel bewirkt, sowie die Farben frischer Blumen. Es fixiert Blut- und Eiterflecken unauslöschlich, Kotflecken, wenn sie viele Monate alt sind, nur in geringem Grade.

In den Sommermonaten, wenn der Raum warm und trocken ist, hat die Desinfektion mit dem Aldehyd schnellere und sichere Wirkungen als im Winter. Wird der Raum nach erfolgter Desinfektion nicht gehörig ventiliert, so ist es vor Ablauf von 24 Stdn. nicht möglich, sich darin aufzuhalten. Betten, Wäsche, Kleider etc., die, wenn auch locker, auf einander liegen, werden in ihrem Inneren und an den verdeckten Stellen nicht desinfiziert. Die Desinfektion der Oberfläche von Möbeln, der Wände u. des Fußbodens, besonders in den Ritzen, läßt sich selbst unter den günstigsten Bedingungen nicht mit Sicherheit erhalten. Die mit Formaldehyd vorgenommenen Desinfektionen sind langwieriger u. kostspieliger, als die mit Sublimat vorgenommenen. Vf. halten die Formaldehyddesinfektion nur für solche Gegenstände, welche durch den Wasserdampf oder die flüssigen Desinfizientien beschädigt werden, u. welche oberflächlich desinfiziert werden sollen, für geeignet. — Die Entw. des Formaldehyds geschah mittels des Autoklaven von TRILLAT. (Z. Hyg. 27. 49 bis 72. Städt. Gesundh.-Amt Turin.) PROSKAUER.

P. Vieth, *Das Verkäsen von Milch nach Zusatz löslichen Kalksalzes*. HILLMANN machte (Milch-Ztg. 26. 602; C. 97. II. 905) den Vorschlag, durch Zusatz löslichen Kalksalzes zu der zu verkäsenden Milch eine Mehrausbeute an Käse und damit eine etwas erhöhte Verwertung der Milch zu bewirken. Nach seinen Beobachtungen ist dies ohne Gefahr für die Beschaffenheit des erzeugten Käses möglich. Vf. prüfte die Unterss. HILLMANN's nach, indem er auf 100 kg Milch 5, 7,5 u. 10 g CaO in Form von CaCl₂ anwendete. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurde vom August bis Dezember von Woche zu Woche wechselnd mit u. ohne Zusatz von Kalksalz gekäst. Die verschiedenen Stärken der Kalksalzlgg. kamen nach und nach zur Verwendung, so daß sich eine Beobachtungsperiode von 6 Wochen ergab. Drei solcher Perioden wurden durchgeführt. Es wurde Magermilch zu Backsteinkäse und ein Gemisch gleicher Teile Magermilch und Vollmilch zu halbfettem Gondakäse verarbeitet. Die in einer Tabelle zusammengestellten Beobachtungsergebnisse sind derartig gruppiert, daß die je drei Wochen, in welchen Kalksalzlgg. von gleicher Stärke verwendet wurden, zusammengezogen sind, und ebenso die je drei nachfolgenden Wochen. Eine Mehrausbeute nach Kalkzusatz ergab sich nur in einer Gruppe von Beobachtungen, während in den übrigen 5 Gruppen die Ausbeute nach Kalkzusatz gleich oder sogar etwas niedriger war. (Milch-Ztg. 27. 193—194. 26/3. Hameln.) HAEFCKER.

Ed. v. Freudenreich, *Über die Erreger der Reifung der Emmenthaler Käse*. Vf. liefert ausführliche Mitteilungen über die bereits früher berichteten Verss. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 231; C. 97. II. 137; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 349; C. 97. II. 622.) Die bakteriologische Analyse von Emmenthaler Käse ergab die Ggw. von Milchsäurefermenten u. nur spärliche verflüssigende Arten; obligat Anaërobe sind zwar im Käse vorhanden, aber in sehr geringer Anzahl und nur in Sporenform. Sie nehmen an der Reifung aber nicht teil. Die verflüssigenden, sog. Tyrothrixarten vermehren sich nicht nur nicht im Käse, sondern erleiden darin sogar eine stete Abnahme. (Schluß folgt.) (Landw. Jahrb. Schweiz 1897; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 170—74.) PROSKAUER.

Olav Johan-Olsen, *Die bei der Käsureifung wirksamen Pilze*. Vf. zieht aus zahlreichen Verss., welche er im Auftrage seiner Regierung ausgeführt hat, den Schluß, daß der Prozeß der Käsureifung nicht durch eine einzige Art, sondern

durch „Symbiose“ mehrerer Arten von Pilzen bewirkt wird. Von diesen mit „Reinsymbiosehefe“ gereiften Käsen sind bereits viele in den Handel gebracht, darunter „Gammelost“, Gorgonzola, Camembert, Roquefort, Fromage norwegien (Ziegenkäse). Die größte Schwierigkeit der Erforschung der Käsereifungsfrage ist der Umstand, daß man nicht immer sterile Milch anwenden kann. Diese Schwierigkeit hat Vf. überwunden.

Der „Gammelost“ entsteht durch die Wirkung von Milchsäurepilzen und durch die Symbiosewirkung von *Clamydumucor casei* n. sp., *Penicillium aromaticum* n. sp. J-O, aber nicht immer durch Beihilfe von *Dematium casei* oder *Tyrothrix* Nr. 1. Vf. beschreibt die Herstellung des genannten Käses nach seiner Methode; seine Abhandlung enthält die Abbildungen der beim Reifungsprozeß des Gammelost beteiligten Pilze. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 161—69. 5/3. Gärungsphysiol. Lab. Kap bei Mjösen.)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

C. Glücksmann, *Über die Antidota der arsenigen Säure*. Vf. bespricht zuerst eine Arbeit B. KRAFT's über den gleichen Gegenstand, in der letzterer folgende drei Fragen zu beantworten sucht: 1. Welches von den bekannten Antidota führt die arsenige S. am raschesten und vollständigsten in eine unl. Verb. über? 2. Welche sind die Bedingungen, unter denen die arsenige S. am vollständigsten ausgefällt wird? 3. Welches einfache, jederzeit in den Apotheken darstellbare Präparat eignet sich am besten als Antidot? Die ausführliche historische Einleitung erwähnt hauptsächlich drei hierauf bezügliche ältere Arbeiten. BUNSEN u. BERTHOLD empfehlen (1834) das Eisenoxydhydrat als Gegengift u. fanden bei ihren Unters., daß zur Ausfällung sämtlicher As_2O_3 unter B. der in W. unl. Verb. $4Fe_2O_3 \cdot As_2O_3 + 5H_2O$ bei $\frac{1}{2}$ std. Einw. des Eisenhydrats die 10—12fache Menge von letzterem genommen werden muß. Die auf Veranlassung der Pariser Akademie unternommenen Arbeiten BUSSEY's führten dazu, daß dieser Forscher die Verwendung des Magnesiumhydroxyds als Antidot empfahl, da es mit As_2O_3 die auch in w. W. swl. Verb. $Mg_3(As_2O_3)_2$ bildet. Als Vermittelungsvorschlag kann endlich die Vorschrift von FUCHS (Wien) gelten, die darauf hinausgeht, ein Gemisch von Ferri- und Magnesiumhydroxyd als Antidot zu verwenden. Die österreichische Pharmakopöe Ed. V schrieb das Eisenoxydhydrat als Gegengift vor, während Ed. VI und VII das Magnesiumhydroxyd als solches einführten; die ungarische Pharmakopöe endlich berücksichtigte den FUCHS'schen Vorschlag.

KRAFT kommt nun auf Grund seiner Unters. zu dem Schlufs, daß die Vorschrift der österreichischen Pharmakopöe nicht günstig sei, da vom offizinellen Magnesiumhydrat bei $\frac{1}{2}$ stündiger Einw. noch die 263,9fache Menge nötig sei, um alle As_2O_3 zu fällen, während bereits die 13fache Menge frisch gefällten $Fe(OH)_3$ in nur 5 Minuten dasselbe Ziel erreicht. Das FUCHS'sche Präparat gleicht in quantitativer Hinsicht dem gefällten $Fe(OH)_3$. KRAFT bemerkt ausdrücklich, daß frischgefallenes $Fe(OH)_3$ bzw. schwach geglühtes MgO weit wirksamer sei, als älteres $Fe(OH)_3$, bzw. stark gebranntes MgO u. giebt endlich folgende Vorschrift als sicherstes Mittel zur Ausfällung der As_2O_3 an: Rcp. Ferr. hydr. dialys. (D. 1,04, ca. 5% Fe_2O_3 enthaltend), Aq. dest. aa 200,0 Magn. oxydat. 5,0. Das MgO ist ex tempore mit dem W. anzureiben, die Mischung zum Dialysat hinzuzufügen und gut durchzuschütteln, wodurch bereits in der Kälte die Ausfällung des kolloidalen Ferrihydrats erfolgt, von dem die 10,79fache Gewichtsmenge bei $\frac{1}{2}$ stündiger Einw. zur vollständigen Ausfällung der As_2O_3 nötig ist.

Der Vf. kritisiert nunmehr die KRAFT'sche Arbeit, die nach seiner Meinung unvollständig ist, weil KRAFT der Wirkung des frischgefallenen $Fe(OH)_3$ nicht die des

frischbereiteten $Mg(OH)_2$, gegenüberstellt, sondern für letzteres ein mit W. angeriebenes MgO verwendet. Selbst zugegeben, daß durch diese Manipulation die Hydratisierung des MgO eine vollständige wird, so kann es doch mit dem frischgefallten $Mg(OH)_2$ in Bezug auf Schnelligkeit des Eintritts der hier in Frage kommenden Rk. nie gleichwertig sein. Vf. erbringt den Beweis dafür durch zwei Vers., aus denen hervorgeht, daß die 20fache Menge Ferrihydroxyd bei $\frac{1}{4}$ stündiger Einw. noch 0,02 g As_2O_3 ungefällt läßt, während diese Menge bei Verwendung der etwa 10fachen Menge $Mg(OH)_2$ unter sonst gleichen Bedingungen auf 0,005 reduziert wird. Er schlägt vor, die weitere Ausführung der Unters. KRAFT ausdrücklich überlassend, in den Apotheken als Antidot zwei Legg. vorrätig zu halten, von denen die eine auf 1 l 100 g $MgSO_4$, die andere 80 g reines $NaOH$ enthält. Bei Bedarf sind gleiche Vol. dieser Legg. zusammenzugießen und als Schüttelmixtur zu expedieren. Bei diesen Gewichtsverhältnissen ist das $MgSO_4$ in geringem Überschuß vorhanden, so daß eine ätzende Wirkung des Mittels ausgeschlossen ist. Das bei der Rk. gebildete Na_2SO_4 braucht nicht entfernt zu werden, soll vielmehr als Purgans die Wirkung des Mittels unterstützen. (Z. Österr. Apoth.-Ver. 36. 181—85. 20/3. [Februar.] Czernowitz.) DÜSTERBEHN.

A. Gawalowski, *Über das Creolin*. Vf. stellt in einer Tabelle die bekannten Analysen der im Handel vorkommenden Creolinsorten zusammen. Als Creolin kann man im allgemeinen ein Gemenge von Phenolen oder Sulfophenolen, Kresol oder Sulfokresol mit indifferenten KW-stoffen bezeichnen, welches außerdem Fettseife oder Harzseife, bzw. beides, sowie A., Glycerin u. Teerbasen in wechselnden Mengen enthält. Die Zus. schwankt je nach der Fabrikmarke erheblich. Als Kriterien für gute Prodd. gelten leichte, anhaltende Emulgierfähigkeit, milder Geschmack, teerig-aromatischer Geruch und angemessene antibakterielle Wirkung. D. 1,02—1,10. — Rk. neutral oder schwach alkal. (Z. Österr. Apoth.-V. 36. 161—63. 10/3.) v. SODEN.

L. Löffler, *Über Anytin oder Anytole*. Diese von HELMERS dargestellten Prodd. werden an anderer Stelle (Pharm. Centr.-H. 38. 716; C. 97. II. 1076) *Amytin*, bzw. *Amytol* genannt, so daß die Bezeichnung „Anytin,“ bzw. „Anytol“ auf einem Druckfehler zu beruhen scheint (d. Ref.). — Anytin entsteht durch Behandlung von geschwefelten KW-stoffen (mit ca. 10% S) mit konz. H_2SO_4 , Neutralisieren mit NH_3 und Reinigen des Ammoniaksalzes durch A. Es bildet ein braunschwarzes, sehr hygroskopisches Pulver mit 16,5% S u. 4,5% NH_3 , welches aus wss. Leg. durch Alkalisalze gefällt wird. Der Nd. ist in reinem W. löslich. Salze der Erdalkalien u. der meisten Metalle geben in reinem W. unl. Ndd. Starke SS. scheiden aus Anytin-legg. die Sulfonsäure als grauschwarze M. ab. Anytin hat die Eigenschaft, gewisse KW-stoffe, Phenole, Kresole, äther. Öle u. Campherarten in W. löslich zu machen. Diese durch Anytin löslich gemachten Verb. heißen Anytole. In den nachstehenden Anytolen ist unter Anytin ein Präparat, welches 33% H_2O enthält, zu verstehen: Kresolanytol besteht aus 50% Kresolen und 50% Anytin, Kreosotanytol aus 40% Kreosot und 60% Anytin, Guajakolanytol aus 40% Guajakol und 60% Anytin, Benzolanytol aus 20% Benzol und 80% Anytin, Eucalyptolanytol aus 25% Eucalyptol und 75% Anytin, Pfefferminzölanytol aus 25% Pfefferminzöl u. 75% Anytin, Wintergrünölanytol aus 20% Wintergrünöl und 80% Anytin, Terpentinsölanytol aus 15% Terpentinsöl und 85% Anytin, Campheranytol aus 15% Campher und 85% Anytin, Jodanytol aus 10% Jod und 90% Anytin. Anytin selbst ist nicht steril bildet jedoch für Diphtherie- u. Milzbrandbacillen, sowie Streptokokken ein schädliches Agens. Die bis jetzt untersuchten Anytole sind gute Desinfektionsmittel (Dtsch. med. Wchschr. 1898. 149; Apoth.-Ztg. 13. 185. 16/3.) v. SODEN.

Agrikulturchemie.

E. Bréal, *Bildung von Ammoniak auf Kosten der organischen Substanz und des Humus*. Vf. lieferte gleich MÜNTZ den Nachweis, daß die lebenden Pflanzen die Fähigkeit haben, in ihren Säften NH_3 aus der Luft aufzunehmen. MÜNTZ berechnet die Menge NH_3 , die die Vegetation dem Boden zuführen kann, auf 5—6 kg pro Hektar u. Jahr (unter Hinzuziehung des Regenwassers). Der Boden giebt mit den Wasserdämpfen NH_3 aus. Durch Verss. stellte Vf. fest, daß die Pflanzen NH_3 in ihren Geweben enthalten, gleichviel, ob dieselben reich oder arm an Nitraten sind, oder frei davon. Lebende Pflanzen entbinden kein NH_3 , wohl aber Pflanzenstoffe, wenn man sie trocknet, auf 30° C. erhitzt oder das vegetative Leben vernichtet, wie Vf. durch Verss. mit *Poa annua* feststellte. Auch die Wegnahme der Luft bewirkt in pflanzlichen Stoffen B. von NH_3 . Daß vegetabilische Infuse ihre ammoniakbildende Kraft anderen stickstoffhaltigen Stoffen mitteilen, wies Vf. nach, indem er zu vegetabilischen Infusen geraspelttes Horn, Federfahnen, Wollfäden u. Lederpulver brachte. Alle wurden rasch eine Beute der ammoniakbildenden Fermente. Vf. brachte sodann die gleichen Stoffe in sterilisierte Gefäße; er füllte zwei derselben mit einem gleichen Vol. sterilisierten W. und gab in eins derselben die gewogene stickstoffhaltige Substanz. Ein drittes Gefäß erhielt so viel sterilisiertes W., als die stickstoffhaltige Substanz wog. Zur Infusion bediente sich Vf. eines aus dem Extrakt entnommenen Blattfragments. Nach 2 bis 3 mal 24 Stdn. wurden mit MgO zwei Destillationen ausgeführt. Einmal wurde die Mischung der Blätter mit der stickstoffhaltigen Substanz destilliert u. das andere Mal der Inhalt der beiden Gefäße, welche beide Teile bis zum Augenblick der Dest. getrennt enthielten. Fast immer wurde im ersteren Falle mehr NH_3 gefunden. In gleicher Weise wurden Verss. mit einem Extrakt aus Gartenerde angestellt, welche ergaben, daß sich der Humus wie die vorher behandelten stickstoffhaltigen Substanzen verhielt. Ähnliche Verss. zeigten, daß auch der Boden mit Hilfe der organischen Substanz NH_3 bildet. — In einer Reihe weiterer Verss. wies Vf. sodann nach, daß die Wurzeln der lebenden Pflanzen Ammoniak aufnehmen und seine Entstehung aus dem Humus des Bodens bewirken. (Ann. agron. 23. 356; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 27. 73—77. Februar. [Referent WRAMPELMEYER.])

HAEFCKE.

F. Nobbe und **L. Hiltner**, *Über die Dauer der Anpassungsfähigkeit der Knöllchenbakterien an bestimmte Leguminosengattungen*. Im Anschluß an die früheren Verss. über die Anpassungsfähigkeit (Landw. Ver.-Stat. 47. 257; C. 96. II. 671) stellten Vff. die vorliegenden Verss. an, indem sie dieselben Gefäße, von denen die Pflanzen nur oberirdisch abgeerntet waren, benutzten, um festzustellen, ob die im Frühjahr eingebrachten Bakterien, bezw. deren Nachkommen ihre Anpassung an bestimmte Leguminosenarten auch im folgenden Jahre beibehalten. Es zeigte sich, daß tatsächlich die im Frühjahr 1893 in den Boden eingeführten Knöllchenbakterien auch noch im Jahre 1894 nicht nur volle Wirksamkeit entfalteten, sondern auch auf das schärfste ihre Anpassung an die zugehörige Wirtspflanze bekundeten. Gegenüber dieser Wirkung der Impfung traten alle übrigen Wachstumsfaktoren weit zurück. Durch Impfung mit Bakterien eigener Art war bei den Pflanzen der zweiten Generation ohne Ausnahme Knöllchenbildung eingetreten. An den Wurzeln ungleichnamiger Gattungen hatte die Knöllchenbildung einige Male versagt. Vff. stellten fest, daß es Knöllchen von sehr verschiedener Wirkungskraft giebt, ja daß unter Umständen äußerlich anscheinend normale Knöllchen ohne sichtlichen Einfluß auf die Stickstoffernährung der Pflanzen sein können. Es zeigte sich auch hier, daß in

solchen Fällen die Bakteroidenbildung zur Zeit der Ernte noch nicht weit vorgeschritten war. (Landw. Ver.-Stat. 49. 467—80. Tharand. Kgl. pflanzenphysiol. Ver.-Stat.)
HAEFCKE.

Analytische Chemie.

H. Jervis, Laboratoriumsnotizen. Bei Chrombestimmungen ist darauf zu achten, daß Filtrierpapier Chroms. etwas reduziert. — Etiketten befestigt man an Glasgefäßen durch eine dicke Lag. von Siegellack in A. und Ä. — Um das Ende der Verjagung von schwefliger S. bei deren Verwendung zur Reduktion von Ferrisalzen zu erkennen, leitet man die aus dem Ventilkolben tretenden Dämpfe durch verd. Permanganatlsg., bis der braune Nd. in derselben nicht mehr verschwindet. — Bei Ggw. von Mangan kann man das Eisen durch Titration mit Chroms. nicht bestimmen, weil das Mangan die Endrk. mit Ferricyankalium stört. (Chem. News 77. 133—34. 25/3.)

BODLÄNDER.

Otto Bleier, Ein tragbarer Apparat für hygienische Luftanalysen. (Kohlensäurebestimmung.) Vf. kritisiert die von GERDA TROILI-PETERSSON (Z. Hyg. 26. 57; C. 97. II. 1057) beschriebenen App. zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft u. giebt selbst einen neuen dem gleichen Zweck dienenden App. an. Bei Benutzung desselben ist man nicht gezwungen, die zu untersuchende Luft genau bei dem Druck der umgebenden Atmosphäre abzumessen, was besonders dann angenehm ist, wenn man eine Luftprobe nicht direkt der umgebenden Luft entnimmt, sondern einen Gasometer oder einer Pipette, in der sie eingeschmolzen ist. Dies wird dadurch erreicht, daß das Vol. des Kompensators *C* nicht, wie gewöhnlich, konstant ist (vgl. S. 161. 363. 365). Dreht man nämlich die Schraube *e*, welche an den Kautschuk-, (bezw. Leder-)beutel *E* angelegt ist, so läßt sich durch das Niveau des darin befindlichen Quecksilbers der Rauminhalt von *C* verändern. — Eine zweite wichtige Neuerung betrifft das Differentialmanometer, d. i. die gebogene Röhre, welche *C* mit dem Gasmeßgefäß *A*, *B* verbindet. Die außerordentliche Empfindlichkeit desselben für Druckdifferenzen wurde von TROILI-PETERSSON u. Anderen als Übelstand empfunden, da eine kleine Unachtsamkeit genügt, um den Flüssigkeitstropfen aus der Röhre herauszuschleudern, wodurch die Analyse verloren geht. Vf. hat diesen Mißstand dadurch vermieden, daß die Röhre dort, wo sich der Flüssigkeitstropfen befinden soll, also im horizontalen Teil, ziemlich weit gemacht ist, so daß er sich ohne Reibung bewegen kann; im weiteren Verlauf verengt sie sich aber zu beiden Seiten zu einer engen, flachgedrückten Kapillare, so daß sich darin die Fl. infolge der Reibung u. Adhäsion nur langsam bewegen kann. — Das Gasmeßgefäß besteht aus zwei Schenkeln *A* und *B*, die von den Marken *m* und *p* bis oben 50 ccm fassen. Während der weite Schenkel *A* die Hauptmengen der zu untersuchenden Luft aufnimmt, faßt der engere *B* zwischen den Teilstrichen *m* u. *n* nur 0,5 ccm und ist in 200 Teile geteilt, so daß jeder Teil 0,005% des Gesamtinhaltes des Meßgefäßes beträgt. Nachdem man das Meßgefäß ganz mit Quecksilber gefüllt hat, saugt man durch Senken des Druckgefäßes *G* die Luft an, bis das Quecksilberniveau auf den Marken *m* und *p* steht, schließt *c* und *d* und besorgt die feinere Einstellung mittels *a* u. *b*. *h* wird nun geschlossen, *f* geöffnet und Schraube *e* so lange gedreht, bis der Flüssigkeitstropfen im Differentialmanometer seine Ruhelage in der Mitte eingenommen hat. Während dessen wird das W. im großen cylindrischen Gefäße umgerührt. Nach Absorption der CO₂ wird das Quecksilberniveau in *A* wieder auf *p* eingestellt, u. man kann dann die absorbierte CO₂ direkt in Vol.-Prozenten ablesen. Das zur Absorption der CO₂ dienende Orsatrohr *D* ist dem von TROILI-PETERSSON verwendeten äußerlich identisch, ist aber nicht mit Kalilauge, sondern mit Queck-

silber angefüllt, auf dem sich 1—2 ccm Lauge befinden. Dadurch werden die von TROILI-PETERSSON erwähnten Fehler (durch die Luftaufnahme der Lauge bedingt) auf ein Minimum reduziert. Obige Menge Lauge reicht für 80—100 Analysen aus.

An Stelle des Kompensators *C* kann auch der gewöhnliche Kompensator (l. c.) mit konstantem Vol. treten, womit noch weitere kleine Abänderungen verbunden sind. (Z. Hyg. 27. 111—15. Wien.)

PROSKAUER.

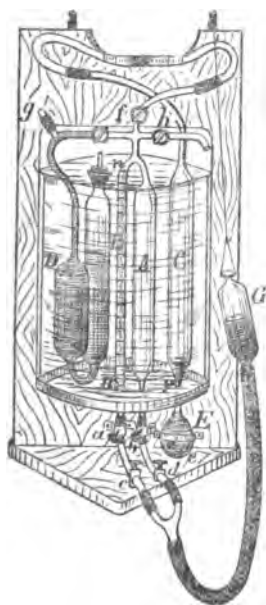


Fig. 75.

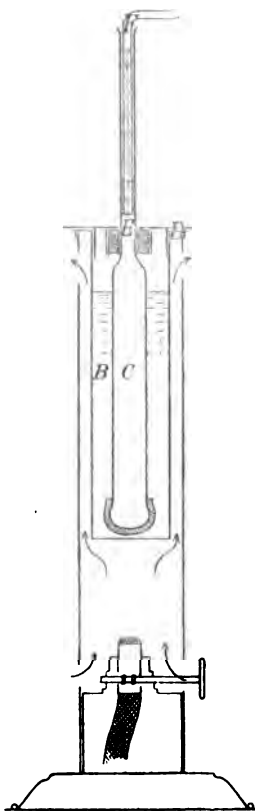


Fig. 76.

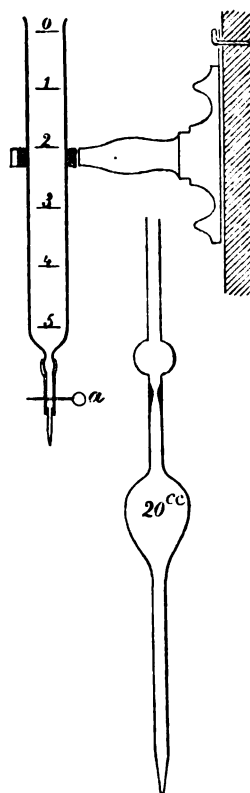


Fig. 77.

M. Kühn, *Versuche mit dem patentierten Dr. Nahm'schen Milchprüfer*. Das Verf. (Milch-Ztg. 23. Nr. 35; 24. Nr. 14 u. 17; C. 94. II. 669) gehört zu den sog. Schnellmethoden; die hierfür notwendigen Apparate zeigen Figg. 76 u. 77. 20 ccm Milch werden mit der Ventillochpipette in den von Fett gereinigten „Prüfer“ *C* gebracht und mittels beigegebener Bürette mit 5 ccm der patentierten Lauge versetzt. Letztere enthält nach den Analysen des Vf.'s in 100 ccm 7,9 g Kaliumhydroxyd und 9,3 g 30%ig. Salmiakgeist, außerdem A. u. Amylalkohol. Die Prüfer werden während des Erhitzens mittels eines mit Gummidichtung versehenen Messingstäbchens verschlossen; letztere wird, um sich leichter herein- u. herausbringen zu lassen, in die filtrierte, fettfreie Milchlaugemischung (von früheren Bestimmungen herrührend) eingetaucht. Nachdem die Prüfer ca. 20—30 Sekunden lang in senkrechter Richtung kräftig durchgeschüttelt worden sind, kommen sie in das sd. Wasserbad *B*, worin sie

mittels Gummidichtung in dem kleinen Messingdeckel festgehalten werden. Während der ersten 6 Minuten wird von Minute zu Minute das Schütteln 10—15 Sekunden lang wiederholt. Während der zweiten 6 Minuten werden die Prüfer behufs Abscheidung der Fettlg. nur noch von Minute zu Minute um ihre senkrechte Axe gerollt. Hierauf werden die Prüfer aus dem Wasserbad genommen, unter einem Winkel von ca. 30° gelegt, und nach der zweiten und vierten Minute wird die eben beschriebene drehende Bewegung wiederholt, damit etwa an der Gumm wandung etc. noch haftende Fetttröpfchen sich losreißen und nach oben gelangen können. Nach 6 Minuten langem Liegen bei Zimmertemperatur wird der Verschlußstab herausgenommen (mittels beigegebener Schraubvorrichtung) und durch Eindrücken des den Boden des Prüfers verschließenden Gummiballes oder der „Kappe“, welche durch einen Draht ring festgehalten wird, die Fettmasse in den graduirten Hals gedrückt, die untere Trennungsfäche genau auf den 0-Punkt eingestellt und der Fettgehalt (in Prozenten) abgelesen. Das Erkennen des unteren Meniskus ist nur selten möglich, da bei der Abkühlung die Fettlg. sich trübt u. somit das Ablesen erschwert. (Die Reinigung der Prüfer geschieht mittels h. W.)

Mit dem gewichtsanalytischen Verf. nach GOTTLIEB verglichen, ergaben die Vers. mit dem NAHM'schen Prüfer befriedigende Übereinstimmung in den Resultaten bei Milch mit über 0,5% Fett; bei Milch mit über 4% Fett ergab der letztere durchgängig etwas zu niedrige Resultate. Wenn man zu letzteren noch ca. 0,05—0,10%, hinzufügen würde — von 4—4,5% vielleicht 0,05% u. von 4,5—5,5% ca. 0,1% —, so dürfte man der Wirklichkeit sehr nahe kommen. — Auch Rahm, wenn er mit W. im richtigen Verhältnis verd. wird, läßt sich mit befriedigender Genauigkeit untersuchen. Für Zentrifugmilch werden sich nach der Originalvorschrift keine brauchbaren Resultate erzielen lassen. Für diesen letzteren Zweck macht Vf. Vorschläge zu Abänderungen des Verfahrens.

Außer den erwähnten kleineren Apparaten werden auch größere konstruiert, die für Massenunters. geeignet sein sollen. Hierfür sind besondere Schüttelvorrichtungen vorgesehen. Nach Vf. dürften die Resultate, die diese größeren Prüfer voraussichtlich geben werden, etwas zu hoch ausfallen. Da solche Massenunters. damit doch auch etwas umständlicher u. wohl kostspieliger sind, so wird man in solchen Fällen den bekannteren Schnellmethoden trotz ihrer teilweise etwas höheren Anschaffungskosten für die hierzu erforderlichen Zentrifugalapp. am besten den Vorzug geben. (Molkerei-Ztg. 1898. Nr. 10; Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Fr. Herles, *Eine neue Form des Pipetten-Piknometers*. Das Instrument hat die Form des dicken Teiles einer Vollpipette, also einer Röhre, welche am unteren, dem Auslaufende in eine feine Öffnung ausläuft, und am oberen breiten Ende mit einem eingeschlifften, konischen Stöpsel verschlossen wird. Die Füllung des Pyknometers erfolgt in der Weise, daß man an das spitze Auslaufende des Röhrchens mit einem kurzen Kautschukschlauch ein als Saugrohr dienendes Glasrohr ansetzt u. nach dem Eintauchen des breiten Endes in die betreffende Fl. die letztere hochsaugt, bis das Pyknometer völlig gefüllt ist. Sodann verschließt man das breitere Ende mit dem erwähnten eingeschlifften Stöpsel, entfernt das Saugrohr, säubert und trocknet das Pyknometer u. wägt. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 22. 401—4. März.) HAEFCKE.

F. Haber, *Über galvanisch gefülltes Eisen*. Vff. wird zur Veröffentlichung der vorliegenden Abhandlung bewogen durch die Publikation von WINTELER (S. 584. welche hauptsächlich die Vers. von LENZ über galvanisches Eisen wiedergibt. (Vf. macht darauf aufmerksam, daß aus WINTELER's Darstellung — obwohl er LENZ zitiert — nicht hervorgeht, daß dieselbe, soweit sie das Eisen betrifft, eine fast wörtliche Wiedergabe der Abhandlung von LENZ ist. (Pogg. Ann. 1871. Ergänzungsbd. S. 242; C. 70. 131 u. 188) Referent hat in Unkenntnis dieser Thatsache die Autor-

schaft der von WINTELER mitgeteilten Verss. irrtümlich (S. 584) WINTELER selbst zugeschrieben. D. Ref.) Vf. fügt dem dort Mitgeteilten eigene Beobachtungen an. Dieselben beziehen sich auf Eisenclichés der Banknotendruckerei der Österreich-Ungarischen Bank, welche aus dem KLEIN'schen Eisenbade, (Eisenvitriol und Magnesiumsulfat) nach einem im Detail geheim gehaltenen Verf. elektrolytisch hergestellt werden. Es sind die Eisenplatten von einigen Zehntel Millimetern Stärke, welche im cyankalischen Kupferbade mit Kupfer hinterlegt und schliesslich im sauren galvanoplastischen Kupferbade auf die für den Kupfertiefdruck nötige Stärke gebracht werden. Solche Clichés haben vor dem durch Verstählung eines fertigen Kupferclichés hergestellten hauptsächlich den Vorteil, daß im Gegensatz zu letzteren die Oberfläche, d. h. die Druckfläche im Vergleich zu den tieferen Schichten die feinste Textur besitzt, und daß überhaupt die Eisenschicht eine dickere und die Abnutzung bei einer größeren Anzahl von Abzügen eine geringere ist. Aus den Verss. von LENZ ergibt sich auch, daß, da die Oberfläche solcher Clichés die bei der Elektrolyse zuerst niedergeschlagene Schicht darstellt, diese den höchsten Wasserstoffgehalt im Vergleich zu den späteren Schichten haben muß und dementsprechend, daß die Druckfläche die härteste Schicht ist, während bei den galvanostegisch verstählten Kupferplatten das umgekehrte Verhältnis waltet. Letztere haben jedoch den Vorteil, daß man die dünne Verstählung, wenn sie durch Abnutzung unbrauchbar geworden ist, mit S. äußerst schnell ablösen und dann wieder erneuern kann. — Die elektrolytischen Eisenplatten kann man bis zu 2 mm Dicke herstellen. Vf. hat Stücke einer solchen Platte (0,3 mm dick) im Sauerstoffstrom verbrannt u. den Wasserstoffgehalt derselben gewichtsanalytisch bestimmt. Es ergab sich für das Volumverhältnis $\frac{H}{Fe}$ etwa der Wert 12. LENZ fand für dünnere u. daher wasserstoffreichere

Proben gasanalytisch Werte von 13—16. — Bei Fällung mit hohen Stromdichten erreichte das Volumverhältnis $\frac{H}{Fe}$ den Wert 112, was mit LENZ' Beobachtungen über-

einstimmt. Der Nd. ist in diesem Falle außerordentlich spröde u. zerreißt während der Abscheidung. Auf die von LENZ außerdem im elektrolytischen Eisen konstatierten Gase: CO_2 , CO und N hat Vf. seine Unterss. bisher noch nicht ausgedehnt.

Die von LENZ beobachteten Krümmungen der Kathode konnte auch Vf. konstatieren. Wendete man statt einer Kupferplatte als Kathode einen Kupferzylinder an, so zeigte sich eine Neigung des Nd.'s abzublätern, eine Erscheinung, welche jedoch selbst bei relativ hohen Stromdichten nicht auftrat, wenn der Cylinder in Rotation versetzt wurde. Werden die bei hoher Stromstärke niedergeschlagenen dünnen Eisenfetzen getrocknet und dann geglüht, so geben sie ihren Gasgehalt plötzlich unter Funkensprühen ab, sie zeigen dann eine ungemein vergrößerte Biegsamkeit. (Z. f. Elektrochemie 4. 410—13. 5/3. Karlsruhe. Techn. Hochsch.). MEYER.

Lucien Robin, *Gleichzeitige Bestimmung von Schwefelsäure und Kalk im Wasser.* Man giebt 100 ccm in einen über der Marke gekröpften 100 ccm Maßkolben, fügt 0,5—1 ccm NESSLER'sches $NaOH-Na_2CO_3$ -Gemisch hinzu, erhitzt 5 Minuten zum schwachen Sd., läßt unter einem Wasserstrahl erkalten u. füllt zur Marke auf. Nach dem Durchmischen filtriert man genau 50 ccm ab. Filter und Trichter setzt man auf den 100 ccm Kolben. Zur SO_2 -Bestimmung dient das bekannte titrimetrische Verf. mittels $BaCl_2$ und $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. Man fügt zu den 50 ccm Filtrat 2 Tropfen Lackmustinktur und 5—10 Tropfen HCl u. erhitzt 3—4 Minuten zum Sd. zur Verjagung von CO_2 . Darauf neutralisiert man mit NH_3 , fügt 10 ccm $\frac{1}{10}$ -N.- $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ -Lsg. zu, nimmt den Kolben vom Feuer, läßt mindestens 15 Minuten absitzen, erhitzt wieder zum Sd., giebt 10 ccm $\frac{1}{10}$ -N.- $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. zu, kocht wieder einige Sekunden, läßt unter einem Wasserstrahl abkühlen, filtriert u. wäscht durch zweimaliges Füllen

des Trichters mit W. der Nd. aus. Zu dem Filtrat setzt man 20 ccm Ferrosulfatlsg. (10 g Salz u. 20 ccm H_2SO_4 zu 1 l) und titriert mit $KMnO_4$ -Lsg. zurück. Die Berechnung bedarf keiner Erklärung. — Zur CaO-Bestimmung. Man wäscht das Filter mit dem Ca-Nd. mit 5 ccm HCl aus, süßt mit sd. W. aus, macht das Filtrat ammoniakalisch, setzt 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.- NH_4 -Oxalat hinzu, ergäñzt das Filtrat zu 100 ccm und läßt den Nd. mindestens $\frac{1}{2}$ Stde. absetzen. In einem aliquoten Teil des Filtrats vom Ca-Oxalat-Nd. kann man nun nach schwachem Ansäuern mit HNO_3 , die überschüssige Oxals. zurücktitrieren, oder man löst den gut ausgewaschenen Ca-Oxalat-Nd. in 5 ccm HNO_3 , wäscht mit sd. W. aus u. titriert im 60° w. Filtrat die verd. Oxals. mit $KMnO_4$ -Lsg. zurück. — Belege unter Vergleich mit der Gewichtsanalyse befriedigend. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 283—86. März. Paris. Städt. Lab.)

HEFELMANN.

M. van Breukerveen, *Über den mikrochemischen Nachweis von Perchloraten im Chilesalpeter*. Die zuweilen beobachtete schädliche Wirkung des Chilesalpeters rührt von dessen Gehalt an Perchlorat her. Perchlorat kann im Chilesalpeter u. Mikr. nach BEHRENS dadurch nachgewiesen werden, daß man zur Lsg. ein wenig RbCl bringt, welches durch das Perchlorat in die rhombischen Krystalle von $RbClO_4$ verwandelt wird. Diese Krystalle werden durch Zusatz von Permanganatlsg. scharf gefärbt, während die Lsg. farblos wird. Dieser Nachweis ist ausführbar, sobald der Gehalt an Perchlorat 0,6% oder mehr beträgt. Ist weniger Perchlorat vorhanden, so l. man nach Vf. 10 g des fraglichen Nitrats in 10 ccm w. W., versetzt mit 50 ccm 95%igem A., erhitzt zum Sieden und läßt 1—2 Stdn. lang abkühlen. Nunmehr ist der größte Teil des Chilesalpeters ausgefällt, und das Filtrat enthält eine konzentriertere Lsg. der Perchlorate, welche man u. Mikr. im Eindampfungsrückstand nach der oben erwähnten Methode nachweist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 94—95.)

FROMM.

Ad. Jolles, *Nachweis von Brom im Harn*. Derselbe wird in folgender Weise geführt: 100 ccm Harn werden in einem enghalsigen Kölbchen mit Schwefelsäure angesäuert, dann wird Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung hinzugefügt, in den Hals des Kölbchens ein angefeuchteter Streifen p-Dimethylphenylendiaminpapier eingesenkt und im Wasserbade erwärmt; selbst Spuren frei gewordenen Broms erzeugen auf dem Reagenspapier einen charakteristischen Farbring, welcher innen violett, an den Rändern von Blau in Grün bis Braun übergeht.

Diese Rk. soll noch 0,001 g Natriumbromid in 100 ccm Harn erkennen lassen und von Chlor oder Jod nicht beeinflusst werden. Das Reagenspapier bereitet man sich durch Eintauchen von Filtrierpapier in eine wss. Lsg. 1 : 1000 von p-Dimethylphenylendiaminhydrochlorid, läßt es trocknen u. schneidet es in Streifen. Mit gutem Erfolge benutzt man bei diesem Verf. auch das von BAULOIGNY empfohlene *Fluoresceinpapier*, das durch Bromdampf eine Rosafärbung annimmt. (Wien. med. Bl. 1898. 173; Pharm. Centr.-H. 39. 227. 31/3.)

HESSE.

Armand Gautier, *Über die Bestimmung von Kohlenoxyd, das durch große Mengen Luft verdünnt ist*. Die Rk. zwischen CO u. Joda., welche NICLOUX jüngst (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 746; C. 98. I. 904) zur Bestimmung von Kohlenoxyd benutzt hat, verwendet Vf. schon seit Jahren für diesen Zweck. Die Rk. ist auch für sehr stark verd. CO noch empfindlich und verläuft schon bei 60—70°. Vf. hat erst das dabei frei werdende Jod auf Kupfer aufgefangen u. gewogen, später es vorgezogen, die bei der Rk. entstehende CO_2 zu bestimmen. Die Fehler der Methode bestehen einmal darin, daß auch Acetylen Jod aus Jodsäure frei macht, dann aber darin, daß einige Gase, z. B. Äthylen, die Rk. zwischen CO und Jodsäure hindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 793—95. [14/3.*].)

FROMM.

Armand Gautier, *Einwirkung einiger Reagenzien auf Kohlenoxyd in Anbetracht seiner Bestimmung in der Luft der Städte*. Vf. hat den Wunsch, den Gehalt der Luft großer Städte (Paris) an CO zu bestimmen, da die Mengen dieses giftigen Gases, welche sich bei der Funktion der Essen u. Öfen entwickeln, nicht gering sind. Bei der immerhin großen Verd. des CO in der Luft ist die Einw. von Kupferchlorür nicht mehr ausreichend. Die Einw. von ammoniakalischer Silbernitratlg. verläuft zu langsam. Von Permanganat werden außer dem CO auch andere Gase, z. B. Acetylen, angegriffen. Chroms. oxydiert CO auch in konz. h. Lsgg. nicht vollständig. Jodsäureanhydrid dagegen wirkt bei 60° rasch und vollständig auf CO ein. Auch Goldchlorür scheint für qualitative Verss. ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung von CO in großer Verd. zu sein. Feuchtes Silberoxyd nimmt CO langsam auf und bildet ein schwarzes Pulver:



welches mit Essigs. nicht sofort, sondern erst allmählich CO₂ entwickelt und mit H₂SO₄ nach der Gleichung:



reagiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 871—75. [21/3.*].)

FROMM.

Harry Brearley, *Trennungen von Chromsäure. II. Die Trennung des Mangans*. (Vgl. S. 688). Wenn man Manganchlorür zu einer Kaliumchromatlg. setzt und Alkali zuffügt, so fällt Manganhydroxydul, welches sehr schnell oxydiert wird. Die Oxydation erfolgt, auch wenn ein großer Überschuss von Chromat zugegen ist, nicht ausschließlich auf dessen Kosten, sondern zum Teil auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs. Dieser Umstand wirkt störend bei der Bestimmung des Chroms nach dem Verf. von GALBRAITH. Es fällt auf Zusatz von Kalilauge zu der mit Hilfe von Schwefels. und Permanganat dargestellten Lsg. des Chromstahls mit dem Mangan ein Teil des Chroms, da die Chroms. durch das Manganhydroxydul reduziert wird. Gut ist die Trennung des Mangans von der Chroms. durch Ammoniak und Brom, sowie die Methode von GIBBS der Fällung des Mangans durch Natriumphosphat. (Chem. News 77. 131—33. 25/3.)

BODLÄNDER.

W. Stortenbecker, *Elektrolytische Trennung von Kadmiun und Eisen*. Man l. das Salzgemisch in ca. 100 ccm Wasser, setzt einige Tropfen verd. H₂SO₄ und 2 bis 3 g KCN zu und erhitzt bis zur klaren Lsg. Das Eisen geht dabei in Ferrocyan-kalium über. Die auf 200—250 ccm verd. Fl. wird kalt elektrolysiert. N.-D₁₀₀ = 0,05 bei 0,1 Amp. Sind neben Ferrosalz erheblichere Mengen Ferrisalz vorhanden, so scheidet sich während der Elektolyse Ferrihydroxyd ab, welches ohne wesentlichen Nachteil ist. Ist sehr viel Ferrisalz vorhanden, so reduziert man die angesäuerte Lsg. mit Na₂SO₃. (Z. f. Elektrochemie 4. 409—10. 5/3. Delft.)

MEYER.

Alf. Riche, *Untersuchung der Goldbronze*. Man l. 5 g W. in möglichst wenig HNO₃, verd. mit W., filtriert die Metazinns. ab, wäscht aus u. verfährt weiter wie gewöhnlich. Das Filtrat bringt man auf $\frac{1}{2}$ l, pipettiert 50 ccm in eine Pt-Schale, fügt 6—8 Tropfen H₂SO₄ hinzu und elektrolysiert die Lsg. mit einem Strom von 2 Volt. Das Cu setzt sich auf dem Pt-Konus (40—50 qcm) der Kathode ab. Als Stromquelle diente früher eine BUNSEN- oder DULAURIER-Batterie, während Vf. jetzt mit besserem Erfolge 3 DANIELL'sche Elemente benutzt. Das Ampèrometer zeigt anfangs 0,4 Amp., am Schluss 3,5 bis 3,8. Goldbronze enthält 95% Cu, 4% Sn u. 1% Zn. Zur Bestimmung des Zn bringt man 1 g in einen mit Kohlenstaub gefüllten Tiegel 2 $\frac{1}{2}$ —3 Stdn. in eine starke Gebläseflamme, wobei alles Zn verflüchtigt wird, während die Cu-Sn-Legierung zurückbleibt u. wieder gewogen wird. Auch das

elektrolytische Verf. arbeitet recht gut, wenn man vorher alle HNO_3 durch H_2SO_4 verjagt, die Lsg. mit NH_3 neutralisiert und endlich nach Zusatz von NH_4 -Salz die Lsg. schwach angesäuert hat. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 281—83. 15. März.) HEFFELM.

Friedrich Kaepfel, *Zur quantitativen Bestimmung des Mangans und Trennung des Eisens von Mangan durch Elektrolyse*. Nach den bisher geübten Verf. zur elektrolytischen Bestimmung des Mangans gelingt es nur kleine Mengen in Form von Superoxyd festhaftend abzuscheiden. Die besten Resultate hatte bisher ENGELS erhalten (Z. f. Elektrochemie 2. 413; C. 96. I. 326), indem er dem Elektrolyten Ammoniumacetat u. Chromalaun zusetzte. Da die Anwesenheit von Essigs. als besonders günstig erkannt wurde, machte Vf. Verss. mit Zusätzen von Verbb., welche durch die Oxydationswirkung des Stromes in Essigs. übergehen konnten, nämlich mit Acetaldehyd u. Ameisens, die zwar das Festhalten des Mn-Nd.'s wesentlich beförderten, aber eine quantitative Abscheidung verhinderten. Gute Erfolge wurden dagegen mit Aceton erreicht, wenn man eine nach CLASSENS Vorschrift mattierte Platinschale benutzte. Der Elektrolyt wurde dabei gleichmäßig auf 50—55° erwärmt. Unter Anwendung einer Akkumulatorenbatterie konnten mit 4—4,25 Volt u. 0,7—1,2 Amp. in 2—5 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Zusatz von 1,5—10 g Aceton je nach den vorhandenen Mangannengen bis 1,6 g MnO_2 festhaftend niedergeschlagen werden. Wie Vf. feststellte, ist es nicht erforderlich, den Nd. durch Glühen in Oxydoydul überszuführen; es genügt vielmehr, denselben bei 150—180° zu trocknen u. dann als wasserfreies MnO_2 zu wägen. Die Wirkung des Acetons scheint nach den Beobachtungen des Vf.'s hauptsächlich auf der intermediären B. von Essigs. zu beruhen, die offenbar, wenn sie vorübergehend als Oxydationsprod. auftritt, einen weit günstigeren Einfluss auf die Abscheidung des Mn-Nd.'s ausübt, als wenn man sie von vornherein (wie es ENGELS that) dem Elektrolyten zusetzt.

Vf. dehnte seine Verss. nunmehr auf die Trennung des Eisens vom Mangan aus. Alle bisher zu diesem Zweck vorgeschlagenen Methoden gaben keine absolut zuverlässigen Resultate. Ein Zusatz von Aceton zu der Eisenmanganlsg. führte nicht zum Ziele, da sich zwar das Mangan gut abschied, aber auch Eisen als Oxydhydrat ausfiel. Letzteres liefs sich zwar durch Zusatz von Oxals. in Lsg. bringen, dabei wurde aber auch etwas MnO_2 wieder gelöst. Um brauchbare, wenn auch nicht absolut genaue Resultate zu erhalten, mußte man das Eisen metallisch auf der Schale als Kathode abscheiden und das Mangan als Übermangans. vollständig in Lsg. halten: Vf. erreichte das annähernd dadurch, dafs er nach dem Vorgange von BRAND dem Elektrolyten pyrophosphorsaures Natrium zufügte unter Zusatz von etwas Phosphors. Im Gegensatz zu BRAND's Angabe trat selbst bei langer Stromwirkung in einer solchen Lsg. keine saure Rk. ein; dieselbe war vielmehr stets schwach alkalisch. Allerdings war auch bei dieser Versuchsanordnung die Abscheidung von etwas Manganoxyd, resp. Superoxyd nicht ganz zu vermeiden. Hierdurch werden beim Auswaschen der Schale geringe Eisenverluste bewirkt, welche sich jedoch durch Erwärmen des Elektrolyten u. Steigerung der Pyrophosphatmenge auf ein Minimum reduzieren liefsen. Das Mangan liefs sich nach Abscheidung des Eisens auf keine Weise elektrolytisch bestimmen. Der Fe-Nd. ist grau, metallisch festhaftend. (Z. anorg. Ch. 16. 267—83. 19/3. Würzburg. Technolog. Inst. d. Univ.) MEYER.

A. Leys, *Nachweis von Orleans in der Milch*. Orleans wird im Pariser Milchverkehr neuerdings häufiger zur Schönung der Milch benutzt, um derselben den Anschein einer besseren Beschaffenheit zu geben. Läßt man derart gefärbte Milch freiwillig oder nach Labzusatz gerinnen, so erhält man ein deutlich gefärbtes Koagulum. — Chemisch gelingt der Nachweis des Orleans leicht auf folgende Weise: Man vermischt u. schüttelt 50 ccm Milch im Scheidetrichter mit dem doppelten Vol. folgender Lsg.: 2400 ccm 93° A., 3200 ccm Ä., 200 ccm W. und 80 ccm NH_3 (D. 0,92).

worauf sich die Fl. in 2 Schichten trennt: die obere äth. Schicht enthält das Fett, die untere ammoniakal., alkoh. Lsg. enthält das Casein etc., sowie fast allen Farbstoff. Nach 20 Minuten läßt man die untere Schicht in einen 2. Scheidetrichter ab und fügt allmählich das $\frac{1}{2}$ Vol. 10%ig. Na_2SO_4 -Lsg. hinzu, ohne umzuschütteln. Es bildet sich ein Nd., der sich bald zusammenballt u. an die Oberfläche der Fl. steigt. Nachdem sich die Fl. geklärt hat, u. das Casein in Klumpen abgeschieden ist, gießt man die Fl. durch ein Metallgewebe in 4 Proberröhren, die man zu $\frac{2}{3}$ damit füllt und dann bis oben mit farblosem Amylalkohol auffüllt. Um die entstandenen Emulsionen zu zerstören, setzt man die Röhren in ein $\frac{1}{2}$ mit k. W. gefülltes Glas ein u. stellt dieses auf das Wasserbad. Wenn die Röhren 80° h. geworden sind, hat sich der Amylalkohol abgeschieden u. wird nun abgegossen u. in einer Schale verdampft. Es hinterbleibt ein dunkelgelber Rückstand, den man mit NH_3 und wenig A. enthaltendem w. W. aufnimmt. In die Lsg. legt man einen Streifen gebleichten Baumwollstoffes ein u. verdampft fast bis zur Trockne. Die Baumwolle ist gelb gefärbt und nimmt beim Eingehen in ein schwaches S.-Bad (Citronensäurelsg.) eine rosae Farbe an, wenn die Milch mit Orleans gefärbt worden war. Ungefärbte Milch verleiht zwar unter gleichen Bedingungen der Baumwolle auch eine gelbe Farbe, allein diese geht im Citronena.-Bade nicht in Rosa über. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 286—89. 15. März. Paris. Städt. Lab.)

HEFELMANN.

Heinrich Rosin, *Über den Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn*. Die Probe ist eine Modifikation der SMITH-MARÉCHAL'schen. Frischer, unfiltrierter Harn wird mit 1%iger Jodtinktur überschichtet, wobei sich bei Ggw. von Bilirubin an der Berührungsstelle ein grasgrüner Ring bildet. Die Probe ist sehr empfindlich und tritt noch ein, wenn andere Rkk. bereits versagen. Alkal. Harn muß mit einigen Tropfen verd. Essigsäure vorher schwach angesäuert werden. (Vgl. Berl. klin. Wochschr. 30. Nr. 5; C. 93. I. 368.) (Wien. Klin. Wochenschr. 11. 269.)

PROSKAUER.

Ad. Jolles, *Nachweis des Pyramidons im Harn*. Für die Ggw. des Pyramidons im Harn ist das Auftreten eines scharfen, nach einiger Zeit in Braunrot übergehenden Ringes, wenn man den Harn mit einer auf das Zehnfache mit W. verd. 10%igen alkoh. Jodlsg. überschichtet, charakteristisch. Das Pyramidon oder Dimethylamidopantipyrin erteilt dem zu prüfenden Harne eine eigentümliche, rötliche Farbe, zugefügtes Eisenchlorid bewirkt eine rötlichgelbe Verfärbung mit einem deutlichen Stich ins Violette, und die für Antipyrin und Tolypyrin charakteristische Isonitrosoreaktion fällt negativ aus. (Wien. med. Bl. 1898. 173; Pharm. Centr.-H. 39. 226. 31/3.)

HESSE.

Arthur R. Ling, *Clerget's Methode der Bestimmung von Saccharose (Rohrzucker)*. Der Aufsatz enthält eine historische Darst. der Methode der Zuckerbestimmung aus der Drehung vor und nach der Inversion. Die von HERZFELD bestimmte Drehung der invertierten Lsg. $I_{90} = 32,66$ wurde auch in Verss. des Vf. erhalten. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 110—11. 28/2. London Section [7/2.])

BODLÄNDER.

Arthur R. Ling und Julian L. Baker, *Eine neue Modifikation von Clerget's Methode, die besonders für Nachprodukte und Melassen anwendbar ist*. Durch die Inversion mit SS. wird auch die Drehung mancher anderer Prodd. als des Rohrzuckers verändert. Wendet man aber zur Inversion Invertase oder vielmehr gute Brauereihefe an, so wird außer dem Rohrzucker nur die Raffinose verändert. Man löst $\frac{1}{4}$ Normalgewicht in etwa 20 ccm W., macht, wenn nötig, die Lsg. mit Essigs. schwach sauer, erhitzt auf 55° und setzt 0,5 g Hefe zu. Nach 5 Stunden klärt man mit Bleiessig und etwas Thonerde, verd. auf 50 ccm u. polarisiert im 200 mm-Rohr bei bekannter Temperatur. Die Werte für I_{90} sind bei Anwendung von reinem

Zucker mit denen identisch, die bei Inversion mit S. erhalten werden. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 111—14. 28/2. London Section [7/2.*].) BODLÄNDER.

L. Campredon, *Chemische Analyse der Brennstoffe*. (Vergl. C. 96. I. 341; 97. I. 262.) In monographischer Darst. behandelt Vf. die Analyse der Brennstoffe für technische Zwecke. Nach Angabe über die richtige Probeentnahme aus großen Lieferungen von Kohlen bespricht Vf. die Bestimmung von W., Asche u. flüchtigen Stoffen, sowie der Koksausbeute. Der W.-Gehalt wird thunlichst durch Trocknen im H-Strome, Erkaltenlassen, Verdrängen des H durch Luft etc. bestimmt, Asche wie üblich, flüchtige Stoffe u. Koksausbeute nach MUCK. (Forts. folgt.) (Ann. Chim. anal. appl. 3. 77—82. Febr.) HEFELMANN.

Otto Goeltzer, *Über Papierprüfung*. Lediglich ein Ref. über die in der mech.-techn. Vers.-Anstalt in Charlottenburg eingebürgerten Verf., die in der HERZBERG'schen Schrift: Papierprüfung bereits zusammengestellt sind. (Pharm. Ztg. 43. 189 bis 191. 16. März. Charlottenburg.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

M. Klar, *Acetonöle als Denaturierungsmittel*. Vf. beleuchtet den Vorschlag von H. LANG, Acetonöle zur Denaturierung des Spiritus zu verwenden, wie solche als Nebenprod. bei der Acetonfabrikation gewonnen werden. Vf. hält dieses Mittel an sich für durchaus geeignet, kommt aber bei der Besprechung der möglichen Produktionsquellen des Acetonöles zu dem Schluss, daß die deutsche Produktion an „Acetonölen und Holzölen“ — eine Denaturierung mit 1% vorausgesetzt — nicht hinreichen kann, um die zur Denaturierung von rund 50 Mill. l Spiritus erforderlichen Mengen an „allgemeinem Denaturierungsmittel“ zu schaffen, und daß deshalb — Acetonöl als „allgemeines Denaturierungsmittel“ gedacht — das LANG'sche Verf. für unsere Spiritusindustrie kein Interesse haben kann. Anders liegt der Fall, wenn man das Acetonöl als ein „Spezialdenaturierungsmittel“, z. B. als Holzgeistersatz auffaßt. (Chem. Ind. 21. 116—18. 15/3.) HAEFCKE.

Eine neue Art der Verwendung der Hefe im großen Maßstabe zu Ernährungszwecken. Der Brüsseler Apotheker PEETERS (s. folgendes Ref.) will durch ein neues Verf. neue Pflanzenextrakte und Pflanzenpeptone herstellen durch Umwandlung von Hefe was immer welchen Ursprungs, sowie durch Umwandlung dieses neuen Produktes selbst. Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß das in der Hefe in reichlicher Menge vorhandene Eiweiß sich anders verhalten sollte, als das Eiweiß unserer essbaren Pilze. Die Hefenproduktion in den Brauereien ist eine ungeheure. Da die Hefenvermehrung auf Kosten des Würzeextraktes vor sich geht, bedeutet die nicht verwertete Hefe für den Brauer einen direkten Verlust. Nach einem von FERON in Brüssel gehaltenen Vortrag, in dem die Hefenproduktion in den meisten Bier brauenden Ländern zusammengestellt wurde, werden 132 450 000 kg Hefe verwertet und 172 600 000 kg Hefe nicht verwertet. Aus letzteren will PEETERS 23 301 000 kg „Trockenhefe“ (mit 10% W.), 6 000 000 kg „teigförmigen Extrakt“ und 3 000 000 kg „Pflanzenpepton“ herstellen. 1 kg Hefe liefert 135 g „Trockenhefe“ (mit 10% W.), 70 g „teigförmigen Extrakt“ und 35 g „Pflanzenpepton“. (Wchschr. Brauerei 15. 147. 25/3.) HAEFCKE.

Die Nutzbarmachung der Hefe. Das PEETERS'sche Verfahren (s. vorstehendes Ref.). Die Hefe kann direkt in Arbeit genommen werden; besser wird sie vorher mit h. oder k. W. gewaschen; darauf gepreßt oder getrocknet oder auch nass aufbewahrt. Sodann fügt man gewisse SS. oder Salze, in bestimmten Fällen Alkalien

mit oder ohne Zusatz von Pepsin, Pankreas, Papain oder anderen proteolytischen Stoffen zu. Die Ggw. gewisser Mikroben oder die Anwendung von Druck bei höherer Temperatur macht den Gebrauch der sauren Salze oder Alkalien überflüssig. Danach wird die Hefe zwischen 30 u. 130° C., am besten bei 40–60° C., gewisse Zeit gehalten, um die Umwandlung zu bewirken. Sodann läßt man erkalten u. filtriert. Das Filtrat wird bei 60–70° im Vakuum eingedampft; vorher oder nachher setzt man etwas NaCl zu. Das so erhaltene PEETERS'sche „Pflanzenextrakt“ kann noch weiter verarbeitet werden. Der im Vakuum eingedampfte Sirup wird in dünnem Strahl in 95%ig. A. gegossen; den Nd. läßt man absitzen u. dekantiert. Der Nd. wird in W. gel., die Lsg. zum Kochen erhitzt, nach dem Kochen filtriert, dem Filtrat NaCl zugesetzt und bei 60–70° C. im Vakuum eingedampft. Die Zus. eines derartigen lufttrockenen Hefepeptons giebt der Erfinder folgendermaßen an: 10% W.; 78% Eiweiß; 12% Asche. Die Asche besteht aus 5,99% P₂O₅; 0,20% Na₂O; 4,61% K₂O; 0,70% MgO; 0,50% CaO + SiO₂ + Fe. (Belgisches Patent Nr. 131 555 vom 28/10. 97.)

Das Verfahren von GOODFELLOW. Die Hefe wird gewaschen, abgepresst und in 3 Tle. zerlegt, die getrennt verarbeitet werden. 1. Anteil: Die Hefe wird nach Zusatz von 0,1% Milchs., oder von verd. Salzs., oder NaOH, oder KOH unter ständigem Rühren 24 Stdn. zwischen 50 und 60° erhalten. — 2. Anteil: Die Hefe wird 6 Stdn. bei 38° mit 0,2% Salzs. und 0,2% Pepsin digeriert. Man filtriert und erhält eine Lsg. von Albumosen und Parapepton (wie es der Erfinder nennt). — 3 Anteil: Die Hefe wird mit einer Sodalg. versetzt, so daß das Gemisch 5% Soda enthält. Man digeriert nun 6 Stunden bei 38° C. mit einem Glycerinauszug von Ochsen- und Hammelpankreas, wodurch man, wie beim 2. Anteil, ein peptisches Verdauungsprod. des Hefeneiweißes erhält. Die nach einer der drei Methoden erhaltenen Fil. werden im Vakuum eingedampft u. können für sich oder gemischt verbraucht werden. Man kann sie auch eindampfen u. in pulverisiertem Zustande verwenden. (Französisches Pat. Nr. 269 939 vom 25/8. 97.) (Wchschr. Brauerei 15. 148. 25/3.) HAEFCKE.

Fritz Kast, *Chromleder u. das Färben desselben*. Das chromgare Leder zeichnet sich vor gewöhnlichem lohgaren Leder durch große Festigkeit bei großer Geschmeidigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Wärme aus. Es soll sogar längeres Kochen vertragen. Um chromgares Leder für das Färben vorzubereiten, wird es entweder mit Tannin u. Brechweinstein oder nach einem neueren Verf. mit Natronsalzen und hinterher mit einer Chrombeize behandelt. Durch dies letztere Verf. erhält das Leder die Fähigkeit, Säurefarbstoffe aufzunehmen, am besten solche, welche ohne Zusatz von S. ausziehen, u. a. Azosäuregelb, Curcumein extra, verschiedene Ponceanus, Guineagrün, Echtbraun G, Echtblau 6B für Wolle, Echtschwarz (sämtlich von Aktienges. für Anilinfabrikation, Berlin). Das Färben geschieht bei 50° entweder durch Tauchen oder durch Aufstreichen. Es lassen sich verhältnismäßig klare Töne so erhalten. (Färberzeitung 9. 82–83. 15/3.) MUHLEBT.

Giuseppe Teyzeira, *Charakteristik der hauptsächlichsten Teerfarbstoffe*. Forts. der Tabelle vgl. S. 288. 536. (Boll. Chim. Farm. 37. 164–66. 15/3.) HESSE.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Eiserzeugung. **Emil Blum**, *Gefrierkelle für Platteneisherstellung*. (Patenbl. 19. 144. DRP. 95429. 13/3. 97.)

Elektrochemie. **Otto Arlt**, *Görlitz, Verfahren zur Elektrolyse von Metallsalzen*. Das die Elektroden bildende flüssige Material (z. B. Quecksilber oder gr-

schmolzenes Metall) wird ohne Unterlage frei in den Elektrolyten aufsteigen oder durch ihn herabfallen gelassen, wobei seine Bewegungsrichtung durch die Art des Eintritts in den Elektrolyten verändert werden kann. So z. B. läßt man das flüssige Material aus einem mit Siebboden versehenen Behälter in beliebig geformten Strahlen fortwährend in den Apparat einströmen; die Stromzuleitung taucht dann in das in dem Behälter stets befindliche und fortwährend einströmende Kalkodemmaterial (Quecksilber). Bei der Benutzung von Kochsalz als Elektrolyt und von Quecksilber als das flüssige Kathodenmaterial wird das Quecksilber beim Passieren des Apparates Natrium aufnehmen und kann es dann außerhalb des Apparates an Wasser o. dgl. wieder abgeben, um von neuem den Apparat zu durchfließen. (Patentbl. 19. 141. DRP. 95791. 23/7. 95.)

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für elektrische Sammler*. Die wirksame Masse besteht aus Bleioxyden, welchen als Bindemittel Bleiacetat unter Zusatz von Wasser hinzugefügt wird, um nach dem Formieren eine feinporige Elektrode zu erhalten. (Patentbl. 19. 127. DRP. 95903. 4/6. 96.)

Metalloide (Schwefelsäure, Nitrite), Ludwig Rohrmann u. H. H. Niefenführ, Krauschwitz b. Muskau, O.-L., *Gloverturm*. Die Füllung des Turmes ist in zwei übereinander liegende Teile geteilt, zwischen denen ein durch Einsteigeöffnung zugänglicher freier Raum angeordnet ist, so daß durch diesen die untere Abteilung, die als Flugstaubkammer wirkt, unabhängig von der oberen ausgenommen und gereinigt werden kann. (Patentbl. 19. 141. DRP. 95722. 11/3. 97.)

Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall Aktien-Gesellschaft, Leopoldshall, *Verfahren zur Darstellung von Alkalinitriten*. Alkalinitrate werden mit Pyriten bei Ggw. von Atzalkalien erhitzt. Schwefel und Eisen des Pyrits oxydieren sich hierbei auf Kosten eines Teiles des Sauerstoffs des Nitrats, welches zu Nitrit reduziert wird. Die Ausbeute an Nitrit ist besser als bei der in dem deutschen Patentschrift 59228 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. Ref. 227) beschriebenen Verf., welche auf der Reduktion von Nitrat durch Bleiglanz bei Ggw. von Alkali- oder Erdalkalidihydroxyd beruht und überdies durch Blei verunreinigte Laugen liefert. (Patentbl. 19. 141. DRP. 95885. 21/4. 97.)

Metalle. Ludwig Mond, London, *Verbesserung an Apparaten zur Behandlung von Nickelern und anderen nickelhaltigen Materialien mittels Kohlenoxyd*. Der Apparat zur Reduktion von in Erzen u. dergl. enthaltenem Nickeloxyd zu Metall mittels Generator- oder Wassergas, um das reduzierte Nickel dann durch Kohlenoxydgas in bekannter Weise zu verflüchtigen. Die Reduktion des Nickeloxides muß, falls seiner späteren Verflüchtigung durch Kohlenoxydgas nicht erhebliche Schwierigkeiten in den Weg gestellt werden sollen, bei einer Temperatur von 300 bis 350° C. durchgeführt werden. Dieser Bedingung wird durch einen aus einer Anzahl über einander liegender Kammern bestehenden App. Genüge geleistet, bei dem jede Kammer, in der die Reduktion des Erzes erfolgt, durch Heiz-, bezw. Kühlvorrichtungen genau auf der vorgeschriebenen Temperatur erhalten werden kann. (Patentbl. 19. 149. DRP. 95417. 11/12. 95.)

Carl Schwarz und Albert Weishut, Wien, *Verfahren zur Gewinnung von Ferromangan oder Kupfermangan aus geschwefelten Eisen- und Kupfererzen*. Die Erze werden geröstet und dann mit Salzsäure ausgelaugt. Die den gesamten Eisen- bezw. Kupfergehalt der Erze enthaltenden Laugen werden sodann mit dem aus der Chlorfabrikation stammenden geklärten, sauren Manganlaugen versetzt, mit Kreide abgesättigt und die Metalle durch gelöschten Kalk als Hydroxyde gefällt. Nach Abfließen der Chlorcalciumlauge wird das verbleibende Gemenge von Eisen-, bezw. Kupfer- u. Manganhydrat unter Zusatz von Kohlenstoff zu Ferromangan bezw. Kupfermangan verarbeitet. (Patentbl. 19. 149. DRP. 95443. 10/11. 96.)

F. W. Dupré, Stafsfurt, *Verfahren zum Auslaugen von Gold und Silber aus Goldern und Goldrückständen*. Als Auslaugemittel wird eine ein Thiosulfat und ein Eisenoxysalz enthaltene Lsg. mit oder ohne Zusatz von einem Acetat oder einem Oxydationsmittel (z. B. Natriumchromat) benutzt. (Patentbl. 19. 149. DRP. 95444. 17. 3. 97.)

Thonwaren. Otto Zeh, Eisfeld i. Th., Verfahren der Porzellandekoration. Dem Porzellan soll durch Bemalung und Lackierung das Aussehen eingebrannter Farben erteilt werden. Zu dem Zweck wird das Porzellan zunächst mit einer dünnen Schicht von Wasserfarbe als Grundfarbe behandelt, welche mit etwa 15% Leim und 5% Glycerin versetzt worden ist, auf welcher mit gewöhnlicher Malerfarbe auf nassem oder trockenem Wege weitere Bemalung und Färbung erfolgen kann, worauf das Fabrikat mit einem Grundlack in einfachem oder doppeltem Überzug mit einer Zwischenschicht von Wachs durch Eintauchen behandelt wird, um schliesslich nach vollständigem Trocknen einen Überzug von Mattlack zu erhalten. (Patentbl. 19. 142. DRP. 95886. 26/3. 96.)

Gespinnstfaser, Papier. The Grofs Manufacturing Company, Washington, Egreniermaschine mit sich im Inneren einer Trommel drehender kegelförmiger Bürste. Patentbl. 19. 165. DRP. 95703. 3/3. 96.)

C. Schumacher, Sillingen i. Baden, Post Kleinsteinbach, Holländer mit dreiteiligem Trog. Der Holländer soll vorzugsweise als Wasch-, Vor- und Bleichholländer, sowie zur Einnengung von Füllstoff dienen. In einer an den Trog angeschlossenen und mit ihm durch drei Öffnungen kommunizierenden Kammer rotieren zwei Schnecken mit einander entgegengesetzten Windungen. Diese Schnecken führen das Stoffgemenge in zwei gesonderten Strömungen aus dem Trog in die Kammer hinein und treiben es in einem Strom inmitten des Holländers in diesen zurück, oder umgekehrt. (Patentbl. 19. 138. DRP. 95408. 1/10. 96.)

F. Füllner, Warmbrunn, Sortiervorrichtung für in Flüssigkeiten suspendierten Holschliff, Papierstoff u. dergl. (Patentbl. 19. 173. DRP. 95409. 18/11. 96.)

Robert Dietrich, Merseburg a. d. S., Holländer-Ventil. Um die aus dem Holländer abfließende Stoffmasse zwecks leichteren Abfließens gleichmäßig zu verd., ist hinter der Sitzfläche für den Verschlussstößel ein vorteilhaft rundum laufender Wasserkanal vorgesehen. Die Deckplatte dieses Kanals ist mit konvergierend nach oben gerichteten Durchbohrungen versehen, so daß in den Kanal eingeführtes Druckwasser durch diese Durchbohrungen in die abfließende Stoffmasse eintritt. (Patentbl. 19. 138. DRP. 95517. 1/1. 97.)

Waschen, Appretieren. Neue Augsburgs Kattunfabrik, Augsburg, Verfahren zum Degumieren und Waschen mittels Phenolen, Aminen und Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe. Es wurde gefunden, daß die Seife beim Waschen von bedruckten Geweben sich vorteilhaft durch eine Leg. einer geringen Menge Phenol (Carbolsäure) oder Kresol, 1 kg in 4000 l W., ersetzen läßt, wobei selbst bei Geweben, welche auf vergilbte Fettbeize gedruckt werden, ein tadelloses Weißes des Grundes erzielt wird. 1 kg rohe Carbolsäure ersetzt 16 kg Seife. Statt Carbolsäure ist auch Anilin geeignet. Zuweilen wird den Phenolbädern Seife zugesetzt; auch kann man das Phenol, Amin oder den KW-stoff der aromatischen Reihe den zur Präparation der Gespinnte oder Gewebe dienenden Fettbeizen zusetzen. (Patentbl. 19. 124. DRP. 95692. 10/1. 97.)

Henry William Godfrey, Saintes, Grafschaft Middlesex, England, Knet- und Mischmaschine für Linoleumdeckmasse u. dergl. (Patentbl. 19. 124. DRP. 95700. 16/8. 96.)

Scheurer, Lauth & Cie., Thann i. Elsass, Verfahren, Gewebe das Aussehen eines durchwirkten Stoffes zu verleihen. Man schlägt auf dem Gewebe durch Bedrucken weisse wolframsaure oder molybdänsaure Salze, besonders Erdalkalisalze, z. B. die Barytsalze, nieder. Zur Erzielung farbiger Muster können den Salzen Farbstoffe beigelegt werden. Die so bedruckten Teile des Gewebes stechen von den nicht bedruckten auf so eigenartige Weise ab, daß das Gewebe das Aussehen eines durchwirkten Gewebes erhält. (Patentbl. 19. 124. DRP. 95900. 30/1. 96.)

Organische Verbindungen, verschiedene. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der labilen unsymmetrischen Cyclobasen der Acetonalkaminreihe. Die labilen Formen der in dem Patent Nr. 95622 (vgl. nachstehend) beschriebenen unsymmetrischen Basen

der Triacetonalkaminreihe bezw. deren n-Alkylderivate, wie z. B. das Vinylacetonalkamin vom Schmelzp. 161—162°, sind wertvolle Ausgangsprod. zur Darstellung alkaloidartiger Körper. Diese alkaloidartigen Körper werden in der Weise erhalten, daß man in genannten Basen, bezw. deren n-Alkylderivaten gemäß dem Patent Nr. 90069 das Hydroxylwasserstoffatom durch geeignete Säureradikale, wie den Benzoylrest, Phenylglykolyrest (Mandelsäurerest), Tropasäure-, Phenylacetrest etc., ersetzt. Das so aus dem Vinylacetonalkamin vom Schmelzp. 161—162° durch Methylierung und Einführung des Mandelsäurerestes (nach der LADENBURG'schen Methode) erhaltliche Phenylglykoly-n-methylvinylacetonalkamin krystallisiert aus heißem Petroläther in kleinen Wäzchen vom Schmelzp. 112—113°; sein saures Salz besitzt kräftig mydriatische Wirkungen. Das entsprechende n-Äthylderivat (F. 88—91°) verhält sich ebenso. Aus den entsprechenden labilen Basen wurden noch folgende Verbb. dargestellt, deren Salze ebenfalls mehr oder weniger mydriatische Eigenschaften besitzen: Benzoylvinylacetonalkamin (Öl), Benzoyl-n-methylvinylacetonalkamin (Öl), Phenylacetvinylacetonalkamin (Öl), Phenylglykolyvinylacetonalkamin (F. 150—177°), Tropyl-n-methylvinylacetonalkamin (erstarrendes Öl), Phenylglykolyvaleryldiacetonalkamin (F. 141—143°), Phenylglykoly-n-methylvaleryldiacetonalkamin (Öl), Phenylglykoly-n-methylbenzaldiacetonalkamin (Öl), Phenylglykoly-n-methylönanthdiacetonalkamin (Öl) und das Phenylglykoly-n-methyl-piperonyldiacetonalkamin (F. gegen 150°). (Patentbl. 19. 125. DRP. 95620. 10/5. 96; Zus.-Pat. zu 90069. 15/6. 96; vergl. C. 97. I. 352.)

Axel Aubert, Torda, Siebenbürgen, und Ernst Täuber, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Diamidoäthyldiphenylamidin. Dinitroäthyldiphenylamin wird in schwach essigsaurer oder alkalischer Flüssigkeit reduziert. BIEDERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 541) erhielt bei seinen Versuchen, das genannte Dinitroamidin zu reduzieren, nur p-Phenylendiamin, dessen Entstehung, wie gefunden wurde, der Benutzung zu starker SS. zuzuschreiben ist. Das Diamidoäthyldiphenylamidin bildet kleine Krystalle, die in reinem Zustande farblos, aber sehr geneigt sind, eine schwach rötliche oder gelbliche Farbe anzunehmen. Es beginnt beim Erhitzen im Kapillarrohr bei 130° zu sintern und schm. dann bei 145° vollständig. Beim Versuch, die Base zu destillieren, zers. sie sich und liefert unter teilweiser Verkohlung und Entw. von Acetamidgeruch ein Destillat, in welchem durch die Rk. mit Schwefelwasserstoff u. Eisenchlorid p-Phenylendiamin nachgewiesen werden kann. Das Diamidoäthyldiphenylamidin soll zur Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. 19. 125. DRP. 95987. 4/4. 97.)

Brenn- und Leuchtstoffe. John Henry Exley, Huddersfield, England, Acetylenherzeuger mit mehreren Entwicklungsbehältern. (Patentbl. 19. 128. DRP. 95068. 30/11. 95.)

H. Sez & Cie., Saint-Denis, Seine, Frankreich, Acetylenentwickler. Das unten geschlossene Entwicklungsgefäß ist mit einer Gasometerglocke fest verbunden, durch deren Stand der Wasserzutritt geregelt wird. Derselbe kann auch ganz abgesperrt werden, so daß der Entwickler leicht entleert u. neu beschickt werden kann. (Patentbl. 19. 146. DRP. 95076. 14/10. 96.)

Paul Philippe Honoré Macé, Paris, Acetylenentwickler mit durch einen Schwimmer geregelter Carbidzufuhr. (Patentbl. 19. 146. DRP. 95274. 31/12. 96.)

Paul Philippe Honoré Macé, Paris, Acetylenentwickler mit periodischer Zuführung des Carbids zum Wasser. (Patentbl. 19. 164. DRP. 95275. 22/2. 97.)

A. Luedecke, Berlin, Verfahren zum Festmachen von Petroleum oder Petroleumdestillat unter Verwendung von Wollfettsäuren. Dem Petroleum werden Seifen aus Wollfettss. hinzugesetzt. Die Herstellung des Produkts geschieht in der Weise, daß entweder Fettss. aus Wollfett in Petroleum oder Petroleumdestillaten gel., die Leg. auf 120—200° erhitzt und Hydrate von Alkalien oder alkalischen Erden zugesetzt werden, oder vorher hergestellte wasserfreie Seife aus Wollfettsäuren und Alkalien oder alkalischen Erden in Petroleum oder Petroleumdestillat gel. werden. (Patentbl. 19. 127. DRP. 95902. 29/12. 95.)

Apparate.

Ernst Funck, Ein neues Schnellfilter. Dasselbe soll zur schnellen Darst. bakteriologischer Nährböden dienen und beruht auf dem Druck der erhitzten Luft und Dämpfe. Der untere Hauptteil *A* besteht aus einem doppelwandigen Trichter mit seitlichem Füllrohr *E* und schmalem Ausflußrohr. *E* dient zur Aufnahme von ca. 100—200 ccm Rohglycerin oder fl. Paraffin für den Hohltrichter *A*. Das Ausflußrohr ist mit einem verschiebbaren Metallschirm *F* versehen, der das Filtrat vor Verunreinigung mit Staub, bezw. Luftbakterien schützen soll. Der obere Hauptteil,

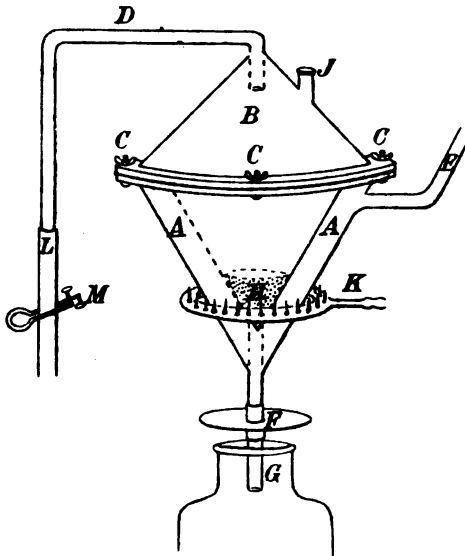


Fig. 78.

Helm *B*, wird durch Schrauben *C* u. dünne Gummi- oder Asbestzwischenlagen auf dem unteren Teil *A* luftdicht festgehalten. Das rechtwinklige Rohr *D* mit Schlauch *L* und Quetschhahn *M* dient zur Regulierung der Spannkraft, der Dämpfe und der Filtration. Im Haupttrichter *A* sitzt ein kleiner, durchlochter Trichter *H* zum Schutze für das Papierfilter. Durch die Öffnung *J* im Helme läßt sich Fl. nachfüllen. Der gesamte App. ruht auf dem Flammenring *K*. Da das Glycerin oder Paraffinöl sich lange im erwärmten Zustande erhält, so ist nur eine kleine Flamme erforderlich. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 200—1. Radebeul-Dresden.) PROSK.

Theodore William Richards, Ein bequemer Gasegenerator u. Anordnung zum Auflösen fester Körper (Figg. 79 u. 80). Zur kontinuierlichen Gaserzeugung werden verschiedene App. vorgeschlagen, deren Prinzip aus Fig. 79 ersichtlich ist. Die Fl. dringt durch das durchbohrte Rohr *B*, welches in der Nebenzeichnung vergrößert

wiedergegeben ist, mitten in die in *A* befindlichen Stücke Marmor, Zink, Schwefel-eisen etc. ein. Die schwerere, erschöpfte und mit Salzen gesättigte Fl. fließt durch das auf den Boden reichende Rohr ab und sammelt sich dort, ohne sich mit der leichteren Entwicklungslsg. zu vermischen. Man kann durch einen am Boden befindlichen Tubus die erschöpfte Fl. abziehen und neue oben auffüllen, ohne die Gas-entw. zu unterbrechen. Der App. bietet auch den Vorteil, daß das Gas unter konstantem Druck auströmt.

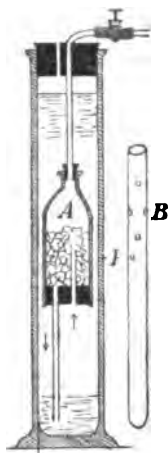


Fig. 79.

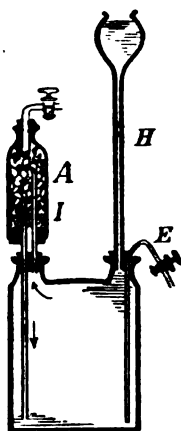


Fig. 80.

Auf ähnlichem Prinzip beruht der App. Fig. 80 zur schnellen Herstellung gesättigter Lsg. Das W. tritt durch das Rohr *J* zu den Krystallen etwa von Kupfer-vitriol, die sich in *A* befinden. Die gesättigte Lsg. sammelt sich am Boden. Durch den Druck der Wassersäule in *H* wird sie aus dem Heberrohr *E* herausgepreßt und fließt kontinuierlich ab. Man kann *E* unten durch einen Asbestpfropf verschließen, so daß gleichzeitig automatische Filtration erfolgt. (Amer. Chem. J. 20. 189—90 März. Harvard College.)

BODLÄNDER.

Thos Fletcher, *Ein verbesserter tropfsicherer Bunsenbrenner*. Der Vf. verwirft die Vorschläge von MARSHALL (J. Soc. Chem. Ind. 16. 395; C. 97. II. 163) und EVANS (J. Chem. Soc. Ind. 16. 863; C. 98. I. 165). Die Anwendung von dünnen Schlitzfen für die Gasausströmung ist unpraktisch, weil sie durch Staub zu leicht verstopft werden. Die Ablenkung des Gasstromes aus der geraden Linie vermindert die Flammentemperatur. Am besten ist es, bei Arbeiten, bei denen eine Verstopfung der Austrittsöffnung zu befürchten ist, den Brenner schräg zu stellen. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 116. 28/3. London Section [7/2.*].)

BODLÄNDER.

Rob. Meyer, *Gasbunsenbrenner mit Schraubenhahnverschluss*. Bei dem in den Figg. 81, 82 und 83) abgebildeten Bunsenbrenner ist in das Zentrum des Brenner-fußes das Metallstück *a*, welches den Conus *b* trägt, fest eingeschraubt. Dieses Metallstück ist in der Pfeilrichtung durchbohrt. Auf dasselbe ist bei *c* das Brenner-rohr *d* aufgeschraubt. Durch ein hierüber aufgeschliffenes, mit Griffscheibe versehenes Rohrstück *e* greift eine Schraube *f* in die mit einem steigenden Gewinde versehene Brennerspitze *g*, die leicht durch Drehen der Griffscheibe *e* nach rechts den Gasschluß ermöglicht, indem sie den Conus *b* abdichtet und ein Ausströmen de

Gases verhindert. Durch den Schraubenhahnverschluss kann die Flamme beliebig groß eingestellt werden. Dieser Schraubenhahnverschluss hat zunächst bei einigen Gasbrennern Verwendung gefunden, derselbe kann aber auch bei allen anderen Brennerkonstruktionen angebracht werden. (Vgl. Fig. 82 Brenner mit Sparflamme. Durch Drehen der Scheibe *e* nach rechts erlischt die Bunsenflamme und geht in die kleine Flamme *i* über. Fig. 83 Brenner mit gleichzeitiger Luft- u. Gasregulierung.) Dieselbe Vorrichtung ist auch angebracht worden an dem bekannten MUENCKE'schen Gasbrenner zur Erzeugung hoher Temperaturen für Glüh- u. Schmelzarbeiten. Letzterer Gasbrenner hat außerdem eine praktische Neuerung erfahren. Es war ein vielfach empfundener Übelstand, daß das Gewebe der Drahtnetzkappen

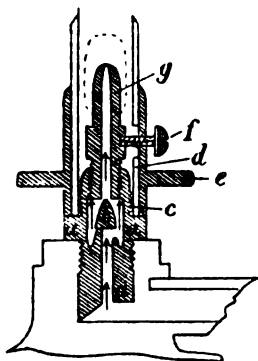


Fig. 81.

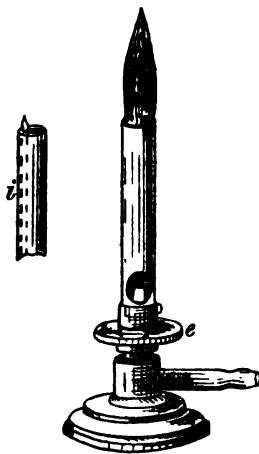


Fig. 82.

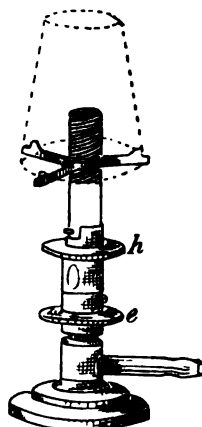


Fig. 83.

nach längerem Gebrauch schadhafte wurde und dann stets eine neue Kappe verwendet werden mußte. Diesem Übelstande ist dadurch abgeholfen worden, daß die Kappe nicht wie bisher aus einem, sondern aus zwei Teilen, dem unteren Metallteil und der oberen Nickelhaube besteht. Verbrennt das Gewebe, so wird es durch eine neue Nickelhaube, deren Anschaffungskosten geringe sind, ergänzt, da der Metallteil stets intakt bleibt. Diese neuen Apparate sind von ROBERT MUENCKE, Berlin NW. zu beziehen. (Chem.-Ztg. 22. 226. 24/3.) HESSE.

Albert H. Low, Vorrichtung zum Verhüten des Verspritzens. Die Vorrichtung, die das Verspritzen von in Flaschen kochenden Fll. verhüten soll, besteht in einer stumpfwinkelig gebogenen Röhre (Fig. 84), die an beiden Enden geschlossen ist. Das eine Ende dieser Röhre ist zu zwei, dicht nebeneinander liegenden Kugeln ausgeblasen, die lose in den Hals der Kochflasche passen und das Verspritzen vermeiden. Das schräg nach oben führende andere Ende der Röhre läßt die an seiner Oberfläche kondensierten Dämpfe in den Kolben zurückfließen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 233—34. März. [20/1.] Denver. Kolorado. Lab. von v. SCHULZ & LOW.) POSNER.

Karl Zulkowsky, Sicherheitspipette mit Gummirohr. Die verschiedenen Nachteile der gewöhnlichen Pipetten, besonders der, daß das Ablesen an der Marke sehr schlecht zu vollziehen ist, sind bei der in Fig. 85 abgebildeten, mit Sicherheitskugel, mit nach abwärts gebogenem Saugrohr und mit Gummischlauch versehenen Pipette

vermieden. Zu beziehen von H. GEISLER Nachfolger, FRANZ MÜLLER, Bonn a/Rh. (Chem.-Ztg. 23. 226. 24/3.) HERKE.

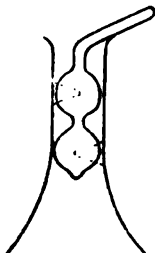


Fig. 84.



Fig. 85.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Wald, *Verbindung und Substitution.* Es kann hier auf die Darlegungen des Vf.'s nur hingewiesen werden, da sich ein Auszug aus denselben nicht geben läßt. Es ist der Zweck der Abhandlung, die Bedingungen festzustellen, unter denen ein chemischer Vorgang als Substitution aufzufassen ist. Der chemischen Substitution entspricht die Subtraktion unabhängiger Gleichungen. Es wird ein Unterschied zwischen unabhängigen und erkennbaren Bestandteilen gemacht. Die Zahl der erkennbaren Bestandteile kann kleiner sein, als die der unabhängigen Bestandteile. Wenn ein komplexer Bestandteil bei einer Rk. ungespalten aus Verb. in Verb. übergeht, so ist bei dieser Rk. seine komplexe Natur gar nicht zu erkennen, er ist also bei ihr nur ein einziger erkennbarer Bestandteil, wenn er auch sich bei anderen Rk. spalten läßt. Wenn f Mischungen oder Verbb. in eine Rk. eintreten u. γ Mischungen oder Verbb. im ganzen entstehend oder vergehend an der Rk. teilnehmen, so ist die Maximalzahl der erkennbaren Bestandteile $f(\gamma - f)$, also z. B. 9, wenn 6 Körper an einer Rk. teilnehmen. (Z. physik. Ch. 25. 525—35. 29/3. Kladno.) **BODLÄNDER.**

Ernst Cohen, *Studien über den Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit gasförmiger Systeme.* Aus den Veras. von MENSCHUTKIN und von CARRARA über die Reaktionsgeschwindigkeit von Jodäthyl mit Triäthylamin u. von Jodäthyl mit Äthylsulfid in verschiedenen Lösungsmitteln geht hervor, daß die Einflüsse zweier Lösungsmittel bei verschiedenen Rkk. zu einander nicht in demselben Verhältnis stehen. Der Vf. prüfte, ob indifferente Gase auf Rkk. in der Gasphase von Einfluß sind. Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs für sich und bei Ggw. von Wasserstoff und Stickstoff untersucht. Es wird durch diese Gase die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst. — Wenn die Glasgefäße, in denen die Erhitzung des Arsenwasserstoffs vorgenommen wird, sehr sorgfältig gereinigt worden waren, wird die Reaktionsgeschwindigkeit bis um 90% herabgesetzt. (Z. physik. Ch. 25. 483—96. 29/3. Amsterdam.) **BODLÄNDER.**

B. Kuriloff, *Gleichzeitige Anwendung des Massenwirkungsgesetzes u. der Phasenregel. Beteiligung des Lösungsmittels an der chemischen Reaktion.* Aus dem Verteilungsgesetz von NERNST folgt, daß das Verhältnis der Konzentrationen jeder Molekülart in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln ein konstantes ist. Eine Lsg. von Naphtolpikrat in W. enthält Moleküle der Verb. und ihrer Komponenten.

Zwischen diesen drei Konzentrationen besteht ein Gleichgewicht, dessen Wert durch die dissociierende Kraft des Lösungsmittels mit bedingt ist. Ebenfalls ein Gleichgewicht, aber von anderem Wert der Gleichgewichtskonstanten, besteht zwischen Naphtolpikrat, Naphtol u. Pikrina. in Bzl. Gleichzeitig besteht aber auch ein konstantes Verteilungsverhältnis für die Mengen, die von jeder Molekülart, also dem Pikrat, der Pikrina, und dem Naphtol, in W. und in Bzl. gel. sind. Zwischen den beiden Dissociationskonstanten K_1 und K_2 und den drei Verteilungsverhältnissen k_1 , k_2 und k_3 muß die Beziehung bestehen:

$$K_2 = K_1 \frac{k_1}{k_2 k_3}.$$

Es wurden die Gleichgewichtskonstanten für die Benzollsg. und die Verteilungskoeffizienten der drei Molekülarten zwischen beiden Legg. experimentell bestimmt, und aus den vier Größen wurde die Gleichgewichtskonstante für die wss. Lag. ermittelt. Der Wert stimmte mit dem experimentell erhaltenen gut überein. (Z. physik. Ch. 25. 419—40. 29/3. Göttingen. Inst. f. phys. Chem. Breslau. Chem. Inst.) BODL.

G. Tammann, *Über die Abhängigkeit der Zahl der Kerne, welche sich in verschiedenen unterkühlten Flüssigkeiten bilden, von der Temperatur.* Die Krystallisation unterkühlter Schmelzen hängt von der Anzahl der ersten Krystallkeime, der Kerne, ab, die sich in einem gegebenen Volum in der Zeiteinheit bilden, u. außerdem von der Geschwindigkeit, mit der jeder Kern wächst. Kernzahl und Krystallisationsgeschwindigkeit sind in verschiedener Weise von dem Grade der Unterkühlung abhängig. Auch unter den günstigsten Bedingungen bilden sich höchstens in der Minute 1000 Kerne im Kubikmillimeter, eine Zahl, die im Vergleich zur Anzahl der Moleküle sehr klein ist. Die Zahl der Kerne, die sich in der Zeiteinheit bilden, wächst mit dem Grade der Unterkühlung bis zu einem Maximum und nimmt bei weiterer Unterkühlung symmetrisch ab. Das Maximum der Kernzahlen liegt immer in dem Temperaturintervall, in welchem die Krystallisationsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur abnimmt. Sowohl l. als unl. Zusätze beeinflussen die Kernzahl, und zwar meist vermehrend. Einige l. Zusätze, wie z. B. von Rohrzucker zu Betol, vermindern die Kernzahl. Während die Nebelbildung im unterkühlten Dampfe nur von der Zahl, nicht aber von der Art von Staubeilchen abhängig ist, üben unl. Pulver auf die Kernzahl des Betols je nach der Zus. des Pulvers verschiedenen Einfluß. Es scheint nicht, daß die zur unterkühlten Fl. zugefügten Pulverkörnchen als Krystallisationskerne wirken, vielmehr ergab die mkr. Betrachtung, daß die Kernbildung hauptsächlich zwischen den Pulverkörnchen vor sich geht. Die Temperatur des Maximums der Kernzahl wird durch geringe Mengen von l. oder unl. Zusätzen wenig geändert. In den meisten stark unterkühlten Fl. bilden sich die Kerne verschiedener polymorpher Modifikationen. Fremde Zusätze können die B. einiger polymorpher Arten unterdrücken, die Kernzahl anderer vermehren. Es erscheinen häufig zwei oder mehr verschiedene Modifikationen bei gleicher Temperatur in der nämlichen Schmelze. Das Maximum der Kernzahl liegt für die stabilere Form oft bei tieferer, zuweilen aber auch bei höherer Temperatur, als das Maximum der minder stabilen Form.

Wenn man eine Schmelze sehr schnell tief unter das Maximum der Kernzahl abkühlt, gelangt man in ein Gebiet, in welchem die B. der Kerne und gleichzeitig das Wachstum der einzelnen Kerne mit minimaler Geschwindigkeit erfolgt, so daß, da die Zähigkeit bei sinkender Temperatur zunimmt, der Körper als Glas erstarrt. Wahrscheinlich werden bei genügend schneller Abkühlung alle Stoffe als Gläser erhalten werden können. Es gelang dem Vf., von 153 organischen Stoffen 59 durch sehr schnelle Abkühlung in Gläser überzuführen, 22 Stoffe erstarrten sofort bei der Abkühlung unter den F., 54 ließen sich einige Sekunden lang um 10—20° unter-

kühlen, ohne daß Kerne auftraten, 19 konnten über eine Minute noch stärker unterkühlt werden. Man kann verschiedene polymorphe Modifikationen eines Stoffes bequem züchten, indem man seine Schmelze in einer dünnwandigen Kapillare bis zum Auftreten der Kerne der gewünschten Modifikation unterkühlt, dann an der Stelle, an der sich der Kern befindet, das Röhrchen zerschneidet und mit dem freigelegten Kerne die größere Menge der Schmelze impft. Diese muß hierbei auf einer unterhalb des F. der Modifikation gelegenen Temperatur erhalten werden, die aber so hoch ist, daß sich keine neuen Kerne bilden. (Z. physik. Ch. 25. 441—79. 29/3.)

BODLÄNDER.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte im System: Wasser, Äther und Bernsteinsäurenitril*. Dieses System, welches schon früher mehrfach untersucht wurde (vgl. Z. physik. Ch. 25. 305; C. 98. I. 823) ist dadurch ausgezeichnet, daß in ihm neben einander drei fl. Phasen auftreten können. Bei -30° bestehen festes Nitril, Eis u. äth. Lsg. L_e , bei $-4,5^{\circ}$ verschwinden Eis und Nitril, und es tritt eine wasserreiche Lsg. L_w auf. Die Lsg. L_e enthält bei diesem fünffachen Punkt auf 100 Mol. 6,3 W., 90,1 Ä., 3,5 Nitril, die Lsg. L_w 95,5 W., 3,3 Ä., 1,1 Nitril. Bei Steigerung der Temperatur verschwindet, je nach den Mengen der drei Stoffe, das Eis, das Nitril oder die Lsg. L_e . Bei 1 bis 2° kann in dem System $N + L_e + L_w$ eine neue flüssige Phase auftreten, eine an Nitril reiche Lsg. L_n . Es bestehen in dem Quintupelpunkt die Phasen $N + L_e + L_w + L_n + \text{Dampf}$. Die drei Lsgg. enthalten auf 100 Mol.:

$$\begin{aligned} L_e &= 7,5 \text{ W.}, 87,5 \text{ Ä.}, 4,8 \text{ Nitril}, \\ L_w &= 95,1 \text{ W.}, 3,1 \text{ Ä.}, 1,6 \text{ Nitril}, \\ L_n &= 27,9 \text{ W.}, 16,4 \text{ Ä.}, 55,6 \text{ Nitril}. \end{aligned}$$

Das Gleichgewicht zwischen den drei fl. Schichten besteht noch bei Temperaturen bis $56,5^{\circ}$. Die Schicht L_w befindet sich immer auf dem Boden, L_n in der Mitte, L_e oben; bei Abwesenheit der Schicht L_e ist L_n bald schwerer, bald leichter als L_w . Es wurden zahlreiche Isothermen für die zahlreichen verschiedenen Gleichgewichte der drei Stoffe experimentell bestimmt und durch Zahlen und graphisch mitgeteilt. (Z. physik. Ch. 25. 543—67. 29/3. Leiden.)

BODLÄNDER.

Parker C. Mc. Ilhney, *Eine Methode zur Widerstandsbestimmung von Elektrolyten*. Die vom Vf. vorgeschlagene Methode macht keinen Anspruch auf große Genauigkeit, giebt aber in sehr kurzer Zeit annähernde Werte.

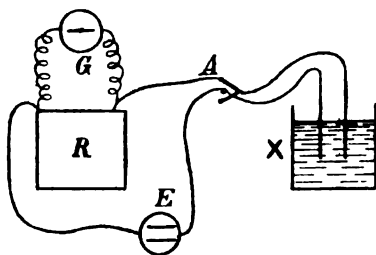


Fig. 86.

Sie besteht einfach darin, daß die Potentialdifferenz zwischen den Enden eines bekannten Widerstandes R (Fig. 86) gemessen wird, der mit dem zu bestimmenden Widerstand X in einen Stromkreis geschaltet ist. Der Strom durchfließt den bekannten Widerstand direkt, wird aber vor dem Eintritt in den Elektrolyten durch einen rotierenden Stromwechslер A in einen Wechselstrom verwandelt.

Die Theorie der Methode ist folgende: Durchläuft ein Strom zwei Widerstände, so ist der Potentialabfall in jedem derselben proportional dem Widerstand. Ist E ein bekannter Widerstand, R ein zweiter bekannter Widerstand, der mit dem unbekannten Widerstand X ausgetauscht werden kann, E eine konstante elektro-

torische Kraft, und beträgt der Potentialabfall in R bei Einschaltung von R_1 f , bei Einschaltung von X g , so ist:

$$f = \frac{RE}{R + R_1} \quad \text{und} \quad g = \frac{RE}{R + X} \quad \text{oder}$$

$$X = \frac{(f-g)R + fR_1}{g}.$$

Wählt man nun R im Verhältnis zu R_1 und X sehr klein, so kann es ohne großen Fehler gleich 0 gesetzt werden, dann ist:

$$X = \frac{f \cdot R_1}{g} \quad \text{oder} \quad f : g = X : R_1,$$

d. h. der Potentialabfall in R ist proportional der Leitfähigkeit von R_1 , bzw. X . Mißt man nun den Potentialabfall in R durch ein D'ARSONVAL-Galvanometer (G), dessen Ablenkungen proportional der durchlaufenden elektromotorischen Kraft sind u. wählt man R verhältnismäßig sehr klein, so geben die Galvanometerablesungen direkt die Leitfähigkeit von R_1 an. Durch Veränderung von R kann man die Empfindlichkeit der ganzen Einrichtung in gewissen Grenzen ändern. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 206—9. März. [10/1.] New-York. Department of Metallurgy. Columbia. University.)

POSNER.

L. Glaser, *Studien über die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen.* (Schluß zu S. 873.) Es wurden nunmehr die Zersetzungspunkte der Kationen an den Basen studiert. Es handelt sich hier um zwei Kationen (H und K), von denen das eine, nämlich H, durch den Punkt 1,08 fixiert ist. Bei n-Kalilauge liegt der zweite Sprung bei 1,40 Volt; derselbe charakterisiert die Abscheidung des Kaliumions. Bezüglich der Konzentration zeigt sich wieder, daß dieser Sprung um so deutlicher wird, je konzentrierter die Lauge, d. h. eine je größere Anzahl Kaliumionen zugegen sind. Je mehr man aber verd., um so mehr rückt der Zersetzungspunkt vorwärts:

KOH:	10-norm.	4-norm.	1-norm.	$\frac{1}{8}$ -norm.	$\frac{1}{80}$ -norm.
Volt:	1,32	1,38	1,40	1,45	1,46.

Bei Natriumhydroxyd findet sich der zweite Zersetzungspunkt bei 1,28 Volt; im übrigen sind die Verhältnisse analog wie bei KOH. — Barium-, Strontium-, Magnesium- und Calciumhydroxyd wurden wegen ihrer geringen Löslichkeit nur in gesättigten Lösungen untersucht. Zersetzungspunkte bzw. bei 1,85; 1,20; 1,395; 1,33 Volt. — Es zeigt sich nun, daß, wenn man die Verschiebung berechnet, welche die Sprungstelle bei einer bestimmten Konzentrationsänderung einer Kalilösung erfahren sollte, dieser berechnete Wert mit dem beobachteten nicht übereinstimmt; es ist daher nicht möglich, die für verschiedene Konzentrationen gefundenen Werte einheitlich etwa auf Normallösungen umzurechnen. Vergleicht man die Zersetzungspunkte der Basen für gesättigte Lösungen, so zeigt sich, daß dieselben alle noch oberhalb des Zersetzungspunktes des Wassers liegen; bei Barium- und Strontiumhydroxyd nähern sie sich letzterem allerdings schon ziemlich stark; es ergibt sich daraus, daß die Schwerlöslichkeit der Hydroxyde die Abscheidung gewisser Metalle aus ihren Salzlsgg. verhindert. Es spielt hierbei also nicht nur die Lösungstension der Metalle, sondern auch die Löslichkeit des Metallhydroxyds eine anschlagentende Rolle. — Bezüglich des Vorganges der Wasserzers. ergibt sich nun, wenn man die Elektrolyse einer n-Kalilauge betrachtet, daß von 1,08 Volt an H-Ionen abgeschieden werden, daß aber erst eine flotte Elektrolyse in Gang kommt bei 1,4 Volt, dem Zersetzungspunkt der K-Ionen. Nunmehr gehen zwei Vorgänge an der Kathode parallel, einmal primär die Abscheidung von Wasserstoff, sodann, und das in der Hauptmenge, sekundär durch die Rückwirkung des neutralen Kaliums auf das W. Der analoge Fall findet sich bei Schwefels. an der Anode; auch hier tritt

erst lebhaft Gasentw. ein, wenn das $\bar{\text{SO}}_4$ - oder $\text{H}\bar{\text{SO}}_4$ -Ion sich mit abscheidet. Es ergibt sich also als Hauptresultat des letzten Teiles, daß die Wasserzers., wenn sie prinzipiell auch primär erfolgen kann, in Wirklichkeit wohl bei einigermaßen beträchtlichen Strömen vorwiegend sekundär erfolgt. (Z. f. Elektrochemie 4. 424—28. 20/3. Göttingen. Elektrochem. Inst. d. Univ.) MEYER.

Hans Euler, Über die innere Reibung elektrolytischer Lösungen. Nach einer von ARRHENIUS (Z. physik. Ch. 1. 286; O. 87. 919) aufgestellten Gleichung ist die spezifische innere Reibung $H(x, y)$ einer Lsg. zweier Stoffe der Konzentrationen x und y durch die Formel auszudrücken:

$$H(x, y) = A^\alpha B^\beta.$$

A und B sind spezifische Reibungskonstanten der gel. Salze. Für Lsgg. eines Elektrolyten von der Dissociation α ergibt sich die Beziehung:

$$H = S^{(1-\alpha)} A^\alpha K^\alpha,$$

wo S die spezifische Reibungskonstante der undissoziierten Moleküle ist. Nimmt man an, daß bei Chlorkalium die spezifische Reibungskonstante ebenso wie die Beweglichkeit für beide Ionen gleich groß ist, so folgt:

$$H = S^{(1-\alpha)} j^{2\alpha}.$$

Bestimmt man H für zwei Verdünnungen, also für zwei verschiedene Werte von α , so hat man zwei Gleichungen für zwei Unbekannte, kann somit die spezifische Reibungskonstante der Chlor- und Kaliumionen berechnen. Für die spezifischen Reibungskonstanten der undissoziierten Moleküle von Chloriden wurde ein Mittelwert 1,20 und bei anderen Elektrolyten 1,17 eingesetzt und daraus und aus den Werten für $\bar{\text{Cl}}$ und $\bar{\text{K}}$ ließen sich die spezifischen Reibungskonstanten anderer Ionen bestimmen. Aus den so erhaltenen Werten wurden umgekehrt die spezifischen inneren Reibungen anderer Salze in Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnet. Für die spezifischen Reibungskonstanten A und K der Anionen und Kationen besteht ein Zusammenhang mit ihren Beweglichkeiten U und V , der durch die Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$(A-0,68) U = (B-0,68) V = \text{konst.}$$

Die Konstante hat den Wert 20. Nur für H und OH ergeben sich die Werte 126,7 und 78,5. Diese Ausnahme deutet der Vf. durch die schon früher von ihm ausgesprochene Hypothese, daß alle übrigen Ionen außer denen von H u. OH sich mit den Lösungsmitteln verbinden. Die „negative Reibung“, d. h. den Umstand, daß manche Salzlsgg. eine kleinere Reibung besitzen als reines W., führt der Vf. darauf zurück, daß einerseits die Atome primär die innere Reibung vergrößern, daß aber andererseits die elektrischen Ladungen eine Kompression (Elektrostriktion) des W. bewirken, wodurch dessen Reibung vermindert wird. Wenn der zweite Einfluß überwiegt, wird die innere Reibung kleiner als 1. (Z. physik. Ch. 25. 536—42. 29.3. Stockholm. Högakola.) BODLÄNDER.

R. Schaller, Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an verdünnten Lösungen bei Temperaturen bis 100°. Wegen der Angreifbarkeit des Glases bei hohen Temperaturen durch wss. Lsgg. sind bisher genaue Messungen der Leitfähigkeiten von wss. Lsgg. nur bei Temperaturen bis 50° ausgeführt worden. Der Vf. benutzte für seine Bestimmungen ein Platingefäß. Es ergab sich dabei noch eine bedeutende Störung durch die Adsorption oder Absorption der gelösten Stoffe in den platinisierten Elektroden. Die adsorbierten Stoffe werden nur nach längerem Auswaschen abgegeben. Am besten sind kleine Elektroden, die, wenn sie mit Zusatz von Bleiacetat

zur Platinierungsfähigkeit platinirt werden, ein ebenso 'gutes Tonminimum geben, als groÙe Elektroden. GlasgefäÙe aus Jenaer Glas sind als WiderstandsgefäÙe bei Neutralsalzen und SS. in hohen Verdünnungen auch bei 99° noch brauchbar. Das angewandte W. zeigte eine der Temperatur nahezu proportionale Zunahme der Leitfähigkeit, verhielt sich also wie eine verd. Leg., während bei dem reinsten von KOHL-RAUSCH untersuchten W. die Leitfähigkeit schneller zunimmt, als die Temperatur. Durch Jenaer Glas wurde die Leitfähigkeit des W. von $2,9 \times 10^{-6}$ auf $3,5 \times 10^{-6}$ bei 100° erhöht.

Es wurden die Leitfähigkeiten zwischen 25° und 99° gemessen. Von anorganischen Stoffen wurden untersucht KCl, NaCl, KNO₃, NaNO₃, HCl und NaOH. Es wurden aus den Zahlen die Wanderungsgeschwindigkeiten für die Ionen K, Na, Cl, NO₃, H, OH bei 25—99° berechnet. Die Temperaturkoeffizienten der Neutralsalze nehmen mit steigender Temperatur zu, die der Salzs. nehmen ab. Von organischen Salzen wurden die Natriumsalze der Benzoes., Salicyls., m-, p- und o-Toluylsäure, Zimmts., Aniss., m-, p-, und o-Nitrobenzoes., o-Chlorbenzoes., o-Jodbenzoes., o- und m-Brombenzoes. untersucht. Die Temperaturkoeffizienten sind gröÙer als für anorganische Salze, und sie sind für Ionen mit groÙser Atomzahl nahezu gleich. Bei den freien SS. wurden folgende Werte der Dissociation und der Dissociationswärmen gefunden:

	100 K.		Dissociationswärme	
	25°	99°	32,5°	62°
o-Chlorbenzoesäure	0,128	0,0421	—2496	—3462
o-Jodbenzoesäure	0,137	0,0428	—2574	—3519
Zimmtsäure	0,00382	0,00321	+ 353	— 645
p-Toluylsäure	0,00442	0,00424	+ 64	— 997
m-Toluylsäure	0,00557	0,00393	— 12	—1123
o-Toluylsäure	0,0130	0,00576	—1587	—2497
m-Nitrobenzoesäure	0,0348	0,0267	+ 296	— 917
o-Nitrobenzoesäure	0,640	0,156	—3327	—4199
Benzoesäure	0,00657	0,00441	— 106	—1242
Salicylsäure	0,0981	0,0772	+ 639	— 661
α-Bromzimmtsäure	0,807	0,264	—3482	—4335
	(40°)		(37,5°)	(69,5°)
Anissäure	0,00327	0,00227	— 505	—1427
	(60°)		(65°)	(79,5°)
m-Jodbenzoesäure	0,0125	0,00934	—1302	—1833

Die Leitfähigkeit der nicht vollkommen dissociierten SS. nimmt mit steigender Temperatur verzögert zu und kann schließlic abnehmen. Ihr Dissociationsgrad u. ihre Dissociationswärme nehmen mit steigender Temperatur ab. Man kann die Leitfähigkeit von in der Kälte wl. SS. dadurch ermitteln, daß man eine annähernd bestimmte Menge im WiderstandsgefäÙ in der Wärme l., die Leitfähigkeit mißt und dann titriert. (Z. physik. Ch. 25. 497—524. 29/3. Leipzig. Inst. f. physik. Chemie.)

BODLÄNDER.

Percy Frankland und Thomas Stewart Patterson, *Einfluss der Mono-, Di- und Trichloracetylgruppen auf das Drehungsvermögen von Methyl- und Äthylglyceraten.* (J. Chem. Soc. London 73. 181—98. März. — C. 98. I. 698.)

BODLÄNDER.

Percy Frankland und Andrew Turnbull, *Drehung der Äthyl- und Methyl-dimono-chloracetyltartrate.* (J. Chem. Soc. London 73. 203—8. März. — C. 98. I. 698.)

BODLÄNDER.

Richard Meyer, *Fluoreszenz und chemische Konstitution*. PAWLEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 510; C. 98. I. 767) hat die Anschauung des Vf.'s vollständig

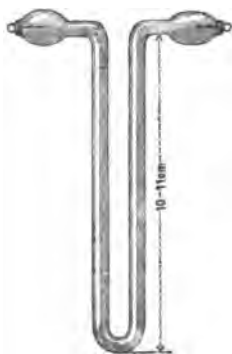
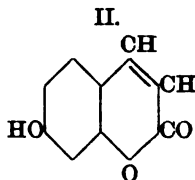
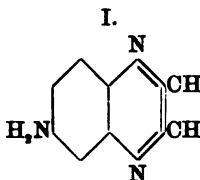


Fig. 87.

mißverstanden, wenn er annimmt, daß alle Fälle von Fluoreszenz durch die Theorie des Vf.'s gedeutet werden sollen. Die Konstitution des Resorcinbenzeins, des Allofluoresceins und der aus Benzylchlorid und Resorcin dargestellten Verb. ist zu unsicher, als daß daraus Schlüsse für oder wider die Theorie des Vf.'s gezogen werden könnten. Es lassen sich aber thatsächlich Fälle von Fluoreszenz anführen, die des Vf.'s Theorie zwar nicht widersprechen, aber nach ihr nicht vorauszusehen waren. Hierher gehört das 3-Aminochinoxalin (Formel I.) und das Umbelliferon (Formel II.). In beiden Fällen sind die fluorophoren Gruppen nicht zwischen Benzolkern gelagert, sondern nur einseitig

in einen eingefügt. Die Muttersubstanzen beider Körper, das Chinoxalin und das Cumarin fluoreszieren nicht, wiewohl sonst die Muttersubstanzen fluoreszierender Körper stärker fluoreszieren, als diese. Die Fluoreszenz, welche alkal. Cumarinlag.



beim längeren Stehen annehmen, will der Vf. noch weiter untersuchen. — Zur Erkennung und Demonstration der Fluoreszenz verwendet man vorteilhaft ein GESSLER'sches Rohr der Form Fig. 87. Das Rohr ist mit Stickstoff von 3 mm Druck gefüllt. Man hängt es in die Fl. und beleuchtet sie durch das von einem starken Induktorium in der Röhre erregte Licht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 510—14. 28. Braunschweig. Technische Hochschule.)

BODLÄNDER

Richard Löwenherz, *Bestimmung von Dissociationskonstanten durch Löslichkeitserhöhung*. Die Löslichkeit einer S. wird erhöht, wenn man eine Base zu der Leg. giebt. Sind S. und Base stark, so ist die Löslichkeitserhöhung durch die B. des neutralen Salzes, d. h. durch die Äquivalente zugesetzter Basen gegeben. Sind aber S. und Base schwach, so enthält die Leg. neben neutralem Salz gewisse Mengen freier S. und freier Base. Die Menge der freien Säure ist konstant, wenn die feste Säure Bodenkörper ist. Die Menge des neutralen Salzes wird durch die Löslichkeitserhöhung bestimmt. Die Menge der freien Base ergibt sich aus den Dissociationskonstanten von S. und Base und des W. Man kann somit, wenn die Dissociationskonstante der S. bestimmt ist, die der Base berechnen. Zur Prüfung der Methode wurden die Dissociationskonstanten von Anilin und von p-Toluidin aus der Löslichkeitserhöhung von Zimmts. und von p-Nitrobenzoes. bestimmt. Die Werte die mit beiden SS. für dieselbe Base erhalten wurden, K. 5,7 für Anilin und 20,6 für p-Toluidin stimmen gut überein und bei anderer Berechnungsart der von BREDIG bestimmten Werte auch mit diesen. Durch die Löslichkeitserhöhung der p-Nitrobenzoesäure und der p-Brombenzoesäure wurden bestimmt für m-Nitranilin

$4,2-5,3 \cdot 10^{-12}$, für *p-Nitranilin*, $1,1-1,3 \cdot 10^{-12}$. Die Dissociationskonstante des *o-Nitranilins* konnte wegen seiner geringen Löslichkeit nicht durch die Löslichkeitserhöhung einer S. bestimmt werden, sondern durch die Löslichkeitserhöhung der Base selbst in Ggw. wechselnder Mengen Salzs. Ein Liter W. löst bei 25° 0,0091 Mol. *o-Nitranilin*; K. der Base ist $0,015 \cdot 10^{-12}$.

Wo die direkte Bestimmung der Löslichkeit Schwierigkeiten verursacht, kann man sie dadurch feststellen, daß man eine bekannte Menge S. in einer bekannten Menge W. löst und die Temperaturen feststellt, bei denen die ersten Krystalle auftreten oder die letzten verschwinden. Für *p-Toluidin* wurde auf diesem Wege die Löslichkeit zu 7,39 g in 1 l bei $20,8^{\circ}$ festgestellt. Für *ψ -Cumidin* zu 1,198 g, bei $19,4^{\circ}$ in 1 l, für *m-Nitranilin* zu 1,205 g bei $24,2^{\circ}$ in 1 l. Aus der Löslichkeitserhöhung bei Zusatz von *p-Brombenzoes.* ergab sich K. des *ψ -Cumidins* zu $1,72 \cdot 10^{-9}$ und aus der Löslichkeitserhöhung auf Zusatz von Salzs. K. des *m-Nitranilins* zu $4,5 \cdot 10^{-12}$. (Z. physik. Ch. 25. 385—418. Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) BODL.

F. W. Küster, *Über die Krystallisationsgeschwindigkeit*. TAMMANN (Z. physik. Ch. 23. 326; 24. 152; O. 97. 11. 249; 98. I. 884) hat die Ansicht geäußert, daß an der Grenze zwischen Fl. und Krystall die Temperatur immer die gleiche des F. sein müsse, so daß bei reinen Substanzen keine Abhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur zu erwarten sein dürfte. Der Vf. nimmt an, daß an der Grenzschicht eine tiefere Temperatur als F. herrscht, weil jeder Krystallisation eine Unterkühlung vorangehen müsse. Es wandern aus der angrenzenden Flüssigkeitsschicht die kältesten Moleküle an die Krystallfläche. Die Schicht, aus der die Moleküle an den Krystall wandern, muß um so dicker sein, je stärker die Unterkühlung ist, weil nur durch eine größere Anzahl der krystallisierenden Mol. so viel Krystallisationswärme geliefert werden kann, als verbraucht wird, um die kältere Grenzschicht auf den F. zu erwärmen. Daraus ergibt sich die experimentell gefundene Proportionalität zwischen Krystallisationsgeschwindigkeit und Unterkühlung bei mäßiger Stärke der letzteren. (Z. physik. Ch. 25. 480—82. 29/3. Breslau.) BODL.

Andrew Gray und J. J. Dobbie, *Über den Zusammenhang zwischen den elektrischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung verschiedener Glassorten*. In einer früheren Untersuchungsreihe (Proc. Royal Soc. London 1884. Nr. 231) waren die Vff. zu dem Schluß gekommen, daß Kali- und Natronkalkgläser höhere Leitfähigkeit haben als Flintgläser. Es sollte geprüft werden, ob die Leitfähigkeit der Gläser bei Zunahme des Bleigehaltes und Abnahme des Natriums weiter fallen würde. Zur Unters. dienten Gläser von SCHOTT in Jena u. von POWELL and Sons in London. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurden die Gläser zu Flaschen von bestimmter Dicke ausgeblasen, die Flaschen wurden mit Quecksilber gefüllt und in Quecksilber getaucht, und der Strom wurde von dem Quecksilber außerhalb durch das Glas zum Quecksilber innerhalb geleitet. Sehr bleireiche Gläser, die sich nicht blasen lassen, wurden in Platten untersucht. Der Kontakt wurde durch Versilberung des Glases und Auflegen von Kupferplatten hergestellt. Für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten wurden die Gläser $\frac{1}{80000}$ Sekunde lang als Kondensatoren parallel mit Leidener Flaschen benutzt.

Ein Glas mit 50,5% SiO_2 , 42,14 PbO , 0,41 $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$ und 6,93 K_2O , Spuren Na_2O , von POWELL hat D. 3,495 u. die Dielektrizitätskonstante 7,966 bei 15° , 7,630 bei 120° . Der spezifische Widerstand war für die Messung zu hoch, jedenfalls höher als $18000 \cdot 10^{10}$ bei 130° . Noch höher ist der Widerstand eines Jenenser Bleikalkglases; er beträgt mehr als $35000 \cdot 10^{10}$ Ohm. Dieses Glas hat D. 3,591, die Dielektrizitätskonstante 7,991 bei 14° und enthält 44,5% SiO_2 , 46,6 PbO , 0,4 $\text{MnO} + \text{As}_2\text{O}_3$, 8,0 K_2O , 0,5 Na_2O . Ein Jenenser Bariumglas mit 33% SiO_2 , 12 B_2O_3 , 6 Al_2O_3 , 1 $\text{MnO} + \text{As}_2\text{O}_3$, 48 BaO und D. 3,565, hat einen noch höheren Wider-

stand von mehr als $59000 \cdot 10^{10}$ Ohm, die Dielektrizitätskonstante 8,5 bei allen Temperaturen und ist dadurch ausgezeichnet, daß es keine Spur von Polarisation zeigt. Dagegen zeigt beträchtliche Polarisation das Jenenser Zinknatriumglas mit 67,6% SiO_2 , 8,0 B_2O_3 , Spuren Thonerde 0,4 $\text{MnO} + \text{As}_2\text{O}_3$, 9,0 ZnO , 5,0 MgO , 10,0 Na_2O . Es hat D. 3,493, den spezifischen Widerstand $596,5 \cdot 10^{10}$ bei 43° und $0,200 \cdot 10^{10}$ bei 140° . Die Dielektrizitätskonstante konnte bei höheren Temperaturen wegen der großen Leitfähigkeit nicht bestimmt werden. Bei 15° beträgt sie 7,54. Die Vfl. berechnen aus der Zus. der Gläser Formeln, die zum Teil ziemlich einfach sind. (Chem. News 77. 143—45. 1/4.)

BODLÄNDER.

Wilh. Sigmund, *Demonstration der Gewichtszunahme und der Bildung von Kohlensäure und Wasser bei der Verbrennung*. Ein gewöhnlicher Gaslampencylinder C (vergl. Fig. 88) von 45—50 mm Weite wird oben mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, der auf der unteren Seite mit Asbestpapier bedeckt ist. Das in der einen Bohrung befindliche U-Rohr hat 13 mm lichte Weite, das in der zweiten Bohrung befindliche Kugelrohr hat in der Röhre 10 mm lichte Weite und einen Kugelinhalt von 80—100 ccm. An diese beiden Röhren schließt sich mittels Korkstopfen je eine dünnwandige Glasröhre von 32—35 mm innerem Durchmesser und

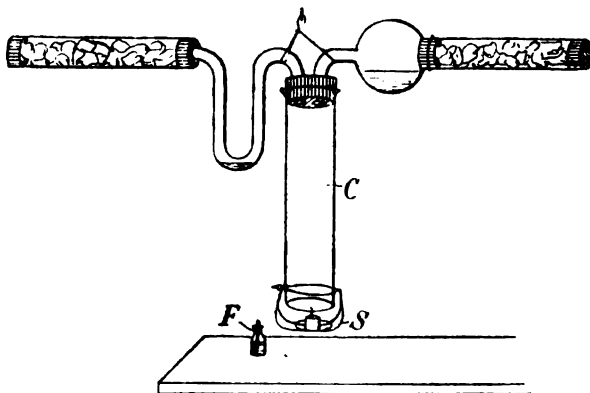


Fig. 88.

160—180 mm Länge an, deren Enden durch je einen mehrfach durchbohrten Korkstopfen verschlossen sind. Am unteren Ende des Cylinders befindet sich eine verschiebbare Spange aus Eisen- oder Messingdraht, deren nach abwärts gebogener Teil S zur Aufnahme eines Uhrgläschens dient. In die Kugel giebt man etwas klares Kalkwasser und in den untersten Teil des U-Rohres etwas vollkommen entwässertes pulverigen Kupfervitriol. Der zu verbrennende Körper wird auf das Uhrgläschen gebracht. Flüssige Körper gießt man in kleine Fläschchen F von etwa 20 mm Durchmesser und 30—40 mm Höhe, in welchen sich ein aus Baumwollenfäden gedrehter Docht befindet. Durch geeignete Verschiebung der Spange vermeidet man das Rußen der brennenden Körper. Der ganze App. wird an einer Seite des Balkens einer empfindlichen Wage aufgehängt. Das Blauwerden u. darauffolgende sich Auflösen des Kupfersulfats zeigt das Entstehen von W. an, die Trübung des Kalkwassers die B. von CO_2 . (Z. physik.-chem. Unterr. 11. 68—70. März. Prag.)

HAEFCKE.

Anorganische Chemie.

Bevan Lean u. W. H. Whatmough, *Neue Methode der Darstellung von reinem Jod.* (J. Chem. Soc. London 73. 148—57; O. 98. I. 551.) BODLÄNDER.

J. L. C. Eckelt, *Über den Gehalt der wässerigen Flußsäure.* Vf. teilt die folgende Tabelle über den Gehalt einer wss. Flußsäurelg. verglichen mit dem D. und den Graden BEAUMÉ der Leg. mit:

Grade Bé.	Spezifisches Gewicht	Prozente HF	Grade Bé.	Spezifisches Gewicht	Prozente HF	Grade Bé.	Spezifisches Gewicht	Prozente HF
1	1,0069	2,32	16	1,1239	32,78	31	1,2716	66,61
2	1,0139	4,04	17	1,1326	35,15	32	1,2828	68,76
3	1,0211	5,76	18	1,1415	37,53	33	1,2943	70,91
4	1,0283	7,48	19	1,1506	39,91	34	1,3059	73,06
5	1,0356	9,20	20	1,1598	42,29	35	1,3177	75,21
6	1,0431	10,92	21	1,1691	44,67	36	1,3298	77,36
7	1,0506	12,48	22	1,1786	47,04	37	1,3421	79,51
8	1,0583	14,04	23	1,1883	49,42	38	1,3546	81,66
9	1,0661	15,59	24	1,1981	51,77	39	1,3674	83,81
10	1,0740	17,15	25	1,2080	53,72	40	1,3804	85,96
11	1,0820	18,86	26	1,2182	55,87	41	1,3937	88,10
12	1,0901	21,64	27	1,2285	58,02	42	1,4072	90,24
13	1,0983	24,42	28	1,2390	60,17	43	1,4211	92,39
14	1,1067	27,20	29	1,2497	62,32	44	1,4350	94,54
15	1,1152	29,98	30	1,2605	64,47	45	1,4493	96,69

(Chem.-Ztg. 22. 225. 24/3. Berlin. Versuchsanstalt des Vf.'s.)

HESSE.

A. Ditte, *Einwirkung des Calciumsulfats auf einige Alkalihaloide.* Bringt man in eine Leg. von Chlorkalium Kaliumsulfat und Chlorcalcium, so findet nicht ausschließlic die B. von Calciumsulfat statt. Vielmehr bilden sich dünne Nadeln des Doppelsalzes $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Je mehr Sulfat in der Leg. vorhanden ist, um so geringer ist der Gehalt an Calcium. Eine Leg. von 120 g Chlorkalium im Liter enthält bei 24° neben 24,6 g SO_4 0,3 g CaO u. neben 2,5 g SO_4 7,3 g CaO. Bringt man Gips im Überschufs in konz. Legg. von Chlorcalcium, so bilden sich ebenfalls die Nadeln des Doppelsalzes, und die Leg. nimmt mehr Kalk auf als Schwefelsäure. Bis zu Gehalten von 24 g im Liter geht nur Gips in Leg.; bei größeren Konzentrationen an Chlorkalium steigt die Menge des Kalkes im Vergleich zur Schwefelsäure, bis bei 360 g Chlorkalium im Liter bei 21° die Leg. 1,0 g SO_4 auf 10,6 g CaO enthält. Es findet also eine Umsetzung von Calciumsulfat mit Chlorkalium unter B. von Kaliumsulfat und Chlorcalcium statt; ein Teil des Kaliumsulfats bildet mit dem Gips das wl. Doppelsalz. Ähnlich verhält sich Calciumsulfat in Legg. von Bromkalium und Jodkalium. Bringt man Gips im Überschufs in Legg. von Chlorammonium, so nimmt die Leg. äquivalente Mengen von Kalk und Schwefels. auf, die mit dem Chlorammoniumgehalt steigen, bis die Leg. bei 60 g Chlorammonium im Liter bei 24° 3,3 g CaO und 4,7 g SO_4 enthält. Bei höheren Konzentrationen des Chlorammoniums überwiegt die Menge des gelösten Kalkes die der Schwefels. Bei 333 g Chlorammonium im Liter enthält die Leg. 4,9 g SO_4 und 4,4 g CaO, während dem SO_4 -Gehalte nur 3,4 g CaO entsprechen. Der Vf. meint, dafs hier ein Gleichgewicht

zwischen den beiden Sulfaten u. den beiden Chloriden bestehe. Die B. eines Doppelsulfats von Ammonium und Calcium könne nicht in Betracht gezogen werden, da ein solches nur in sehr konzentrierten Legg. von Ammoniumsulfat existieren könne. Wie aber sonst der Überschufs des gelösten Kalkes zu erklären ist, wird nicht angegeben; eine Ausscheidung von reinem Ammoniumsulfat wird nicht erwähnt u. ist auch äußerst unwahrscheinlich. Ähnlich wie in Legg. von Chlorkalium verhält sich Gips in Chlornatriumlegg.; auch hier kann aber nach Annahme des Vf.'s sich kein Doppelsulfat ausscheiden. Es wird aber auch hier nicht angegeben, wie ein Überschufs von Calcium in die Leg. gelangen kann, ohne daß sich Natriumsulfat rein oder als Doppelsulfat ausscheidet. Die sehr nahe liegende Deutung der Beobachtungen auf Grund des Gesetzes der Massenwirkung u. der Dissociationstheorie wird vom Vf. nicht versucht. Es wird zur Erklärung der Erscheinungen nur auf die Wärmetönungen bei der Umsetzung von Alkalisulfaten mit Chlorcalcium hingewiesen. — Konzentrierte Legg. von Alkalichloriden entwässern den Gips nicht. Umgekehrt erstarrt gebrannter Gips in Chlorkaliumlegg. weit rascher, als in reinem W.; weniger rasch erstarrt er in Legg. von Chlornatrium. (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 694—700. [7/3.*].)

BODLÄNDER

James T. Conroy, *Die Zusammensetzung und Löslichkeit von Natriumferrocyanid.* Die Analyse des Salzes ergab

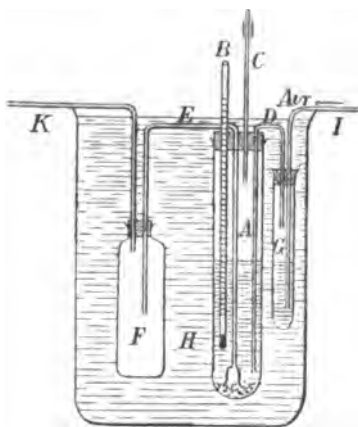


Fig. 89.

die Formel $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Zur Bestimmung der Löslichkeit diente der Apparat Fig. 89. Durch die Leg. des Salzes im Gefäß A wurde ein Strom von Luft gepresst, die in G auf die Temperatur des Wasserbades H gebracht wird. Die bei I eintretende Luft geht durch G und D nach A und entweicht durch C. Sie bewirkt, daß die Leg. mit den am Boden befindlichen Krystallen gut gemischt wird. Nachdem die Sättigung eingetreten ist, saugt man von K aus eine Probe der Leg. durch den umgekehrten Trichter, in welchem sich ein Filter befindet, und das Rohr E in das Gefäß F. Das Ganze wird durch das W. in H auf konstanter, beliebig variabler Temperatur erhalten. Es lösen 100 g W. folgende Mengen Salz:

Temperatur	18	20	42	53	58	60°
$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	16,7	17,87	30,2	37,1	41,7	42,5
$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	29,45	31,85	58,5	75,9	88,4	90,2
Temperatur	77	80	96	98	98,5°	
$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	54,8	59,2	62,1	61,6	63,0	
$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	129,5	146,0	157,0	157,5	161,0	

Unterhalb 55° ist die Löslichkeit des Natriumferrocyanids kleiner, oberhalb größer, als die des Kaliumferrocyanids. Es werden einige Verss. über die Löslichkeit der beiden Salze bei Ggw. anderer Salze mitgeteilt. Die Resultate sind im allgemeinen so, wie sie nach dem Vf. augenscheinlich nicht bekannten Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussung zu erwarten waren. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 103—28/2. Liverpool Section. [26/1.*].)

BODLÄNDER

O. Boudonard, Über das Neodym. Aus Yttriumerden wurde durch Umwandlung in die Sulfate und Sättigung der Lsg. mit Kaliumsulfat ein unl. Doppelsulfat abgeschieden, dessen Analyse das Atomgewicht 142,7 ergab, während die aus ihm dargestellten l. Salze das Absorptionsspektrum des Neodyms zeigen. Das Oxyd ist grünlich, das wasserfreie Oxalat und Sulfat sind blaßrosa gefärbt, das krystallisierte Sulfat ist rosa und in W. weniger l. als das wasserfreie Salz, sowie in der Kälte leichter l. als in der Wärme. Es traten folgende Absorptionsbanden auf: 591,5—584 schwach, 584—572 sehr intensiv, 523—519 intensiv, 512—508 schwach, 480 und 470 sehr schwach. Die letzten Banden scheinen von Praseodym herzuführen, die übrigen sind die des Neodyms. Während das Doppelsulfat von Neodym und Kalium in gesättigter Kaliumsulfatlsg. unl. ist, ist es in W. leichter l. als das Doppelsulfat des Praseodyms, von dem es dadurch getrennt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 900—1. [21/3.*].)

BODLÄNDER.

Ed. Defacqz, Über ein Wolframjodid. Darst.: Das im elektrischen Ofen nach der Methode von MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 13; C. 96. II. 416) dargestellte Metall wird in einer Glasröhre unter Einleiten von Cl auf dunkle Rotglut erhitzt, wobei das Hexachlorid entsteht. Das Cl wird dann durch CO₂ verdrängt und dann HJ eingeleitet, während die Stelle der Röhre, an welcher sich das Hexachlorid befindet, auf 400° erhitzt wird. Zuerst entsteht eine Ausscheidung von Jod, schließlich wird eine braune M. erhalten, welche mittels CS₂ vom beigemengten Jod befreit und getrocknet wird. Eigenschaften: Das *Wolframjodid*, WoJ₆, ist eine braune, amorphe M., D₁₈ 6,9, unl. in W., CS₂ u. A., ist unschmelzbar u. nicht ohne Zers. flüchtig. Wasserstoff ist bei 500° ohne Einw., oberhalb dieser Temperatur wird das Jodid unter B. von J reduziert. Chlor giebt bei 250° das entsprechende Chlorid, bei höherer Temperatur höher chlorierte Verb. Brom bildet bei 350° das entsprechende Bromid, S und P geben Schwefel- und Phosphorverb., W. wirkt in der Kälte langsam, beim Erhitzen schneller ein. CO₂ liefert bei ca. 500° einen braunen, nicht flüchtigen Körper, HJ wirkt bei 500—600° wie H. Sd. HNO₃, H₂SO₄ u. Königsw. zers. das Jodid unter B. von Wolframs. Wss. KOH greift das Jodid wenig, schmelzendes KOH sehr lebhaft an, desgl. geschmolzene Alkalicarbonate u. Gemenge von Nitraten und Carbonaten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 962—64. [28/3.*] Ecole sup. de Pharm. Lab. v. MOISSAN.)

HESSE.

Anton Scheuer, Über übervanadinsäure Salze. Vf. ist es gelungen, durch Behandeln von Metavanadaten mit schwefelsäurehaltigem Wasserstoffsuperoxyd u. Versetzen der so oxydierten Lsgg. mit Metallsalzen eine Reihe von Pervanadaten in reinem Zustande zu isolieren. — *Bariumpervanadat*, Ba(VO₃)₂, aus NH₄·VO₃ und schwefelsäurefreiem H₂O, u. Fällung mit BaCl₂, ein amorpher, gelber Nd. — *Kaliumpervanadat*, KVO₃, aus KVO₃, H₂O, und Fällung mit A. Mikrokrystallinisch. — *Natriumpervanadat*, NaVO₃, aus NaVO₃, H₂O, und Fällung mit A. Mikrokrystallinisch. Giebt beim Trocknen O ab. — *Ammoniumpervanadat*, NH₄·VO₃, aus NH₄·VO₃, H₂O, und Fälln mit A. Gelber, flockiger Nd. — *Lithiumpervanadat*, LiVO₃, aus LiVO₃, H₂O, und Fälln mit A. Gelber, flockiger Nd. — *Strontiumpervanadat*, SrVO₃, aus NH₄·VO₃ und H₂O, durch Fälln mit SrCl₂. Gelber, flockiger Nd. — Beim Versuche, das Salz durch Fälln mit A. aus der wss. Lsg. zu erhalten, wurde *Strontiumtetravanadat*, SrV₄O₁₁ + 9H₂O, erhalten; ziegelrote Krystalle. — *Calciumpervanadat*, Ca(VO₃)₂, aus NH₄·VO₃, H₂O, u. CaCl₂ durch Fälln mit A. Gelber, mikrokrystallinischer Nd. Fällt man NH₄·VO₃-Lsg. und CaCl₂ mit A., so scheidet sich *Calciumvanadat*, Ca(VO₃)₂ + 3H₂O, mit 3 Mol. Krystallwasser ab. Hellgelbe Nadeln. Das bisher bekannte Ca-Vanadat hat 4 aq. — *Bleipervanadat*, Pb(VO₃)₂, aus Pb(VO₃)₂ und Bleiacetat; gelber, amorpher Nd. — *Silberpervanadat*, AgVO₃, analog dem Pb-Salz dargestellt, gelbbrauner Nd. — *Kadmumpervanadat*, Cd(VO₃)₂,

aus $\text{NH}_4\cdot\text{VO}_3$, H_2O , und OdSO_4 . Gelber, mikrokristallinischer Nd. — Die freie Übervanadins. aus V_2O_5 und H_2O_2 bildete gelbe Krusten (nicht analysiert). — Das bisher nur amorph bekannte *Manganvanadat*, $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$, wurde kristallisiert in rotbraunen Plättchen erhalten beim Versetzen einer $\text{NH}_4\cdot\text{VO}_3$ -Lsg. mit MnSO_4 und Kochen. — Die Pervanadate geben beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 ein Atom O ab, beim Behandeln mit HCl O und Cl. Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, daß der mittels H_2SO_4 abgespaltene O gasometrisch gewessen wurde, während die Vanadins. nach der Methode von GERLAND durch KMnO_4 titrimetrisch bestimmt wurde. (Z. anorg. Ch. 16. 284—304. 19/3. [18/12. 1897.] Würzburg. Technolog. Inst. der Univ.) MEYER.

Paul Rohland, *Über das Verhalten einiger Salze der Platinchlorwasserstoffsäure. II. Mitteilung.* (Forts. zu S. 313.) Vf. hat nachgewiesen, daß Methyl- und Äthylalkohol die Salze der Platinchlorwasserstoffsäure mit Na, Mg, Ca und Ba bei der Lsg. in PtCl_4 u. die entsprechenden Alkali- oder Erdalkalichloride dissociieren. Dasselbe gilt für das Bleiplatinchlorid und Äthylalkohol. Auch W. bewirkt dieselbe Dissociation beim Bleisalz. Vf. geht ferner auf den Einfluß der Temperatur auf die Spaltung der genannten Doppelsalze ein, erwähnt, daß Bariumplatinchlorid sich erst oberhalb 80° bildet, während Natriumplatinchlorid bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig ist, und erwähnt kurz den Einfluß der Temperatur auf die B. verschiedener Hydrate beim Mg- und Mn-Platinchlorid, sowie bei den von VAN'T HOFF eingehend studierten Stäfsfurter Doppelsalzen. Vf. zeigt, wie die Berücksichtigung dieser Verhältnisse das bisher empirisch befolgte Verf. bei der Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid zu einem theoretisch wohlbegründeten machen. (Z. anorg. Ch. 16. 305—8. 19/3. [13/1.] Halle a. S. Landwirtschaftl. Institut der Universität.) MEYER.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Über die normalen Cyanobutylalkohole.* Vf. stellt drei vom normalen Butan abgeleitete Cyanpropylalkohole dar und vergleicht deren chemische u. physikalische Eigenschaften. α -Oxy-n-buttersäurenitril (α -Cyanpropylalkohol), $\text{CN}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$. Entsteht durch Addition von Cyanwasserstoff an Propanal. Farblose, etwas dickliche Fl. von süßlich-bitterem Geschmack. Unl. in CS_2 , l. in W., A., Ä., Chlf., Bzn. und Aceton. D_{20}^{25} 1,0238. Zers. sich beim Erhitzen leicht in seine Komponenten. Reagiert leicht unter Wasseraustritt mit Amido- und Imidobasen. Mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid entsteht sein Acetat, $\text{CN}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$. Fl. Kp. $185-186^\circ$. β -Oxy-n-buttersäurenitril (β -Cyanisopropylalkohol), $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$. Entsteht durch Einw. von Cyankalium auf Propylenmonobromhydrin oder -jodhydrin ($\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$). Farblose, etwas dickliche Fl. von schwachem Geruch und süßlichem Geschmack, Kp_{760} $220-221^\circ$, Kp_{760} $123-125^\circ$, l. in W., A., Ä., unl. in CS_2 . Acetat, $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\cdot\text{CH}_3$, entsteht mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid. Fl. Kp_{760} 210° . Äthyläther, $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$, Kp. $173-174^\circ$. Der A. reagiert nicht mit Amido- oder Imidobasen. γ -Oxy-n-buttersäurenitril (γ -Cyanpropylalkohol), $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$. Entsteht aus Trimethylenjodhydrin mit Cyankalium oder aus γ -Chlorbuttersäurenitril, das man erst in das Acetat, $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (Kp. 237°) verwandelt, durch Verseifen des letzteren mit gepulvertem Ätzkali u. Dest. unter vermindertem Druck. Farblose, dickliche Fl., von scharfem, beißendem Geschmack u. schwachem Geruch. Kp_{760} $238-240^\circ$, Kp_{760} $150-151^\circ$, Kp_{760} 140° , D_4^{20} 1,0290. Unl. in CS_2 , l. in W., A., Ä., Chlf. Zeigt die Alkohol- und Nitrilreaktionen, reagiert aber nicht mit Aminen und Iminen. Vf. bestimmt noch die Kpp. folgender Derivate:

	Kp. Grade
$\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	195
$\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$	213—214
$\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$	230
$\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 (\text{OC}_2\text{H}_5)$	185
$\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$	237

(Bull. Acad. roy. Belgique [3] 35. 173—81.)

POISNER.

Louis Simon, *Über zwei Farbreaktionen der Pyruvinsäure*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 294—97. 5/4.; C. 97. II. 1000.)

HESSE.

G. Massol, *Thermische Untersuchung der Azelaämsäure*. Zur Vervollständigung seiner Unters. über die Oxalsäurereihe hat Vf. die Azelaämsäure studiert. Dieselbe wurde durch Oxydation von Ricinusöl dargestellt, durch Reinigung von einer kleinen Menge Sebacins. getrennt, F. 106,2°. Aus seinen thermischen Bestimmungen berechnet Vf. folgende Gleichung für die Neutralisationswärme der Azelaäms. mit KOH;



Diese Wärmemenge ist kleiner als die früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 747; C. 97. II. 543) für die normalen homologen SS., die Suberons. u. Sebacins., ermittelten Werte. Diese Differenz kommt daher, daß die Azelaäms. keine normale S. ist. Die normale S. hat höheren F. 117—118° (synthetische S. von TOERNIES) 114 bis 116° (Anchoäms. von BUCKTON) u. 115° (Lepargyls. von WIRZ). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 301—2. 5/4.)

HESSE.

J. H. van't Hoff u. **H. M. Dawson**, *Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats*. Oberhalb 70° zerfällt das racemische Bimalat, wie KENRICK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1749; C. 97. II. 475) gezeigt hat, in l- u. r-Bimalat. PASTEUR giebt an, daß noch eine inaktive Modifikation von der Form des aktiven Salzes, aber ohne hemiädrische Flächen auftrate. Diese Krystalle wurden auch von den Vf. beim Eindampfen vor dem hydratischen racemischen Bimalat erhalten. Es stellte sich aber heraus, daß hier keine besondere Modifikation vorliege, sondern nur ein Gemenge von aktivem r- u. l-Bimalat. Das ergab sich aus der durch das Differentialtensimeter von BREMER und FROWEIN und dilatometrisch vorgenommenen Bestimmung des Umwandlungspunktes, ferner aus dem F., u. aus der Löslichkeit. Die Mischung aus l- und r-Malat hat unterhalb des Umwandlungspunktes doppelt so große Löslichkeit als jedes der aktiven Salze, während die Löslichkeit des Racemats sehr weit unterhalb der Umwandlungstemperatur kleiner ist als die eines der aktiven Salze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 528—34. 28/3.)

BODLÄNDER.

E. E. Blaise, *Synthese der Terebinsäure*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 275 bis 77. 5/4.; C. 98. I. 558.)

HESSE.

Louis Simon, *Eine Farbenreaktion des gewöhnlichen Aldehyds*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 297—99. 5/4.; C. 98. I. 238.)

HESSE.

Gabriel Bertrand, *Biochemische Darstellung des kristallisierten Dioxycetons*. Vf. giebt eine genaue Anleitung zur Darst. des durch Einw. des Sorbosebakteriums auf Glycerin (vergl. S. 884) erhaltenen Dioxycetons. Vorteilhaft wendet man eine 5—6% Glycerin enthaltende Bouillon an, verfolgt den Verlauf der Einw. durch tägliche Best. des Reduktionsvermögens der Leg. und unterbricht die Kultur, sobald das Dioxyceton sich nicht mehr vermehrt, weil dieses sonst seinerseits langsam wieder verschwindet. Nach vollendeter Rk. wird die M. abgepresst, die Fl. im Va-

kaum konz., der erhaltene gummiartige Rückstand mit 5–6 Tln. A. u. 2 Tln. Ä. versetzt, nach einigen Stdn. die alkoh.-äther. Leg. eingedampft u. die krystallinische M. abgesaugt und mit absolutem A. gewaschen. Man erhält dann das *Dioxyaceton*, $C_3H_6O_3$, in Form eines weißen Pulvers von hexagonalen Blättchen oder längeren Prismen, von zuckerartigem Geschmack, ll. in W., zwl. in k. absolutem A., kl. in Aceton, fast unl. in Ä. Charakteristisch für das Dioxyaceton ist, daß es sich mit Na-Disulfit zu einer kryst. Verb., $C_3H_6O_3Na_2$, vereinigt. Man kann diese Verb. zur Isolierung des Dioxyacetons aus den Mutterlaugen benutzen. — Ausbeute: Aus 100 g gewöhnlichen Glycerins 20–25 g kryst. Dioxyaceton. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 984–86. [28/3.*] Lab. des Museums.) HESSE.

Gabriel Bertrand, *Einwirkung des Weinschimmels auf den Sorbit*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 302–5. 5/4.; C. 98. I. 778.) HESSE.

Julius B. Cohen u. Charles Edward Brittain, *Einwirkung von Alkalien auf Amide*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. a. S. 562.) Es wurde versucht durch Einw. von Ätzalkalien auf Amide analoge Verbb. zu erhalten, wie sie früher bei der Einw. von Alkoholen auf Amide gewonnen worden waren. Man erhält solche Verbb., wenn man einen Überschuß von reinem Ätznatron unter Ä. fein pulvert, dann das gepulverte Amid zusetzt und verrührt. Es tritt zuerst Leg. und dann schnelle Krystallisation ein. Man muß, ehe die letztere beginnt, schnell filtrieren u. erhält dann die Verbb. gut krystallisiert. Es konnten nur solche Amide in die Alkaliverbb. übergeführt werden, die in Ä. zl. sind. Es wurden dargestellt: *p*-Acetobromanilidnatriumhydroxyd, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_2H_5O \cdot NaOH$, *p*-Acetobromtoluididnatriumhydroxyd, $CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_2H_5O \cdot NaOH$, *p*-Acetobromtoluididkaliumhydroxyd, $CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot NHC_2H_5O \cdot KOH$, all. in Ä., *o*-Acetotoluididnatriumhydroxyd, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5O \cdot NaOH$, *o*-Acetobromtoluididnatriumhydroxyd, $CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_2H_5O \cdot NaOH$, all. in Ä., *o*-Acetobromtoluididkaliumhydroxyd, $CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_2H_5O \cdot KOH$, all. in Ä., bleibt als glasige M. zurück, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, α -Acetonaphthalidnatriumhydroxyd, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_2H_5O \cdot NaOH$, α -Acetobromnaphthalidnatriumhydroxyd, $C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot C_2H_5O \cdot NaOH$, zl. in Ä., β -Acetonaphthalidnatriumhydroxyd, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_2H_5O \cdot NaOH$, β -Acetobromnaphthalidnatriumhydroxyd, $C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot C_2H_5O \cdot NaOH$. Die Ätznatronverbb. sind löslicher als die entsprechenden Ätznatronverbb. Die Ätznatronverbb. von Acetanilid, *p*-Acetotoluidid und α -Acetonaphthalid sind fast unl. Alle Verbb. werden durch W., an feuchter Luft u. wahrscheinlich auch in h. äth. Leg. in ihre Komponenten gespalten. Die Vff. nehmen an, daß die Verbb. Additionsverbb. etwa vom Typus der Hydrate sind. Es lassen sich mit den äth. Legg. dieser Verbb. Rkk. ausführen, die so verlaufen, als wenn in ihnen eine äther. Leg. von Ätznatrium vorläge. Es können daher diese Legg. für manche Rkk. verwendet werden, die mit wss. oder alkoh. Alkalien schlecht auszuführen sind. So wurde Äthylenbromid durch die äth. Leg. der Ätznatriumverbb. von *p*-Acetobromtoluidid in Glykol verwandelt. Jod giebt auf Zusatz zu der Leg. sofort Jodkalium und Kaliumjodat, Acetylchlorid giebt Kaliumacetat und Kaliumchlorid, Benzoylchlorid giebt Kaliumbenzoat und Kaliumchlorid. (J. Chem. Soc. London 73. 157–63. März. The Yorkshire College.) BODLÄNDER.

Walther Löb, *Studien über die elektrolytische Reduktion der Nitrogruppe*. Vf. hat es sich zur Aufgabe gestellt, die einzelnen Phasen des Reaktionsverlaufes bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrogruppe dadurch festzuhalten, daß er bei Ggw. von Formaldehyd elektrolysiert, um so die sich bildenden Zwischenprodd. der Reduktion im Entstehen mit Formaldehyd zu kondensieren und weiterer Zers. zu entziehen. Durch Variation der Spannung, resp. der Stromdichte hat man es außerdem in der Hand, die Rk. bis zu einer bestimmten Phase fortzuführen. — Reduktion des Nitrobenzols. Die Zus. der Reduktionsfl. war zunächst folgende: 10 g Nitrobenzol,

35 g rauchende HCl, 25 ccm einer 40%igen Formaldehydlsg., 70 ccm A. Dieselbe befand sich in einem Thoncylinder mit cylindrischer Bleikathode (5 : 18 cm). Die Anodenfl. (Schwefels. 1 : 10) enthielt eine Platinscheibe.

Ohne Zusatz von Formaldehyd wurde bei allen Spannungen und Temperaturen stets Anilin als einziges Reduktionsprod. erhalten. Bei Ggw. von Formaldehyd dagegen bildete sich bei niedriger Spannung ein Kondensationsprod. des Anilins, bei höherer ein Kondensationsprod. des Phenylhydroxylamins. — a. Reduktion bei höherer Spannung (großere Stromdichte). 5 Volt. Temperatur 45–60°. Es scheidet sich ein rotes, amorphes Pulver ab, das salzsaure Salz eines oder mehrerer Polymere des *p*-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohols, $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{smallmatrix} - \text{H}_2\text{O} \right]_x$, identisch mit dem KALLE & Co. patentierten Kondensationsprod. aus Phenylhydroxylamin u. Formaldehyd (DRP. 87 972; C. 96. II. 1048). — b. Reduktion bei niedriger Spannung. 2,8–3,0 Volt. Temperatur 30°. Die Lsg. färbt sich blutrot, ohne daß eine Abscheidung stattfindet. Der A. wird abdestilliert, die Base mit NH_3 frei gemacht, in Chloroform gelöst und mit Äther gefällt: *Methylendi-p-anhydroamidobenzylalkohol*, $\left[\text{CH}_2 \cdot \begin{smallmatrix} \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{O} \right]_x$, schwach gelbes, amorphes Pulver. — Salzsaures Salz, $[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}]2\text{HCl}$; Platinsalz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Die Base ist ll. in verd. SS., Chlf. u. Anilin; wl. in A. u. Eg.; unl. in W., Alkalien, A. u. Lg. — c. Chemische Reduktion des Nitrobenzols. Die günstigsten Verhältnisse zur Darst. des *p*-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohols sind folgende: 10 g Nitrobenzol, 10 g 40%ig. Formaldehyd, 100 g A. und 35 g rauchende HCl werden allmählich mit 20 g Zinkstaub versetzt. Temperatur unter 50°.

Reduktion des *p*-Nitrotoluols. In alkal. Lsg. geht *p*-Nitrotoluol bei der Elektrolyse quantitativ in *p*-Azotoluol, F. 144°, bei Suspension in rauchender HCl in *p*-Toluidin über, ebenso in alkoh.-salzsaurer Lsg., während Nitrobenzol in letzterem Falle Chloranilin liefert. Bei Ggw. von Formaldehyd entstehen unabhängig von den Stromverhältnissen in nahezu gleicher Ausbeute *p*-Dimethyltoluidin und ein Kondensationsprod. von *p*-Toluidin mit Formaldehyd, das *Dimethylenditoluidin*, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$. Dieses geht durch weitere Reduktion in Dimethyltoluidin und Toluidin über, u. letzteres dient wiederum zur B. der Dimethylenverb. etc., so daß sich ein Gleichgewichtszustand zwischen B. und Zers. dieser Verb. herstellt. — Zur Elektrolyse des *p*-Nitrotoluols wurden 10 g desselben in 80 ccm A. mit 35 ccm 40%ig. Formaldehyd u. 35 g rauchender HCl versetzt. 4–4,5 Volt. Nach 24 Stdn. wird mit W. verd., im Dampfstrom von A. und Formaldehyd befreit, mit Alkali übersättigt und das *p*-Dimethyltoluidin abgetrieben. Der alkal. Lsg. wird mit Ä. das Dimethylenditoluidin entzogen. Verfilzte Nadeln, F. 119–125°; geht mit Essigsäureanhydrid in ein Polymeres über. Die chemische Einw. von Formaldehyd auf *p*-Toluidin ergab folgende vier Körper: 1. Anhydroformaldehydtoluidin, 2. dessen Polymeres, 3. Methylentoluidin, 4. Dimethylenditoluidin. (Z. f. Elektrochemie 4. 428 bis 437. 20/3.) MEYER.

Walter J. Elliott, *Einwirkung von Chloroform und Alkalihydroxyden auf die Nitrobenzoesäuren*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 564.) 10 g *m*-Nitrobenzoes. mit 40 g Ätznatron in 250 ccm W. gelöst, wurden mit 30 g Chlf. 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es entsteht *m*-Azoxybenzoesäure, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_6$, identisch mit der von GRIESS dargestellten S., schm. noch nicht bei 300°. Analysiert wurden das Silbersalz, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{Ag}_2$, hellgelber Nd., wl. in sd. W., u. das Bariumsalz, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{Ba}$, gelbe kleine Tafeln, fast unl. in W. Auf analogem Wege wurde die *p*-Azoxybenzoesäure, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_6$, dargestellt; hellgelbes, amorphes Pulver, unl. in allen Lösungsmitteln, nicht schmelzbar. Das Silbersalz, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{Ag}_2$, ist hellgelb,

amorph, unl. in W., sehr beständig, das Bariumsals, $C_6H_5N_2O_2Ba$, bildet kleine, dunkelgelbe, in W. unl. Tafeln. Die o-Azoxybenzoesäure konnte auf dem angegebenen Wege nicht erhalten werden. (J. Chem. Soc. London 73. 145—48. März. Bristol.)
BODLÄNDER.

A. J. J. Vandevelde, Untersuchungen über die Phenoxyessigsäure. Das Phenylphenoxyacetat und seine Bromverbindungen. Lässt man Halogene auf aromatische Verbb. einwirken, welche zwei Benzolkkerne in verschiedener Bindung enthalten, z. B. Phenylbenzoat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$, so wirkt nach den bisherigen Erfahrungen das Halogen substituierend auf das an Sauerstoff gebundene Phenyl ein. Von diesem Gesichtspunkte aus verfolgt nun Vf. die Einw. von Brom auf den Phenolester der Phenoxyessigsäure, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_6H_5$, welcher zwei Phenoxygruppen verschiedener Herkunft enthält. Es werden folgende Verbb. beschrieben: *Phenoxyessigsäurechlorid*, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot COCl$. Man erwärmt ein Gemisch von 100 g Phenoxyessigsäure mit 145 g Phosphorpentachlorid, bis die Rk. ziemlich lebhaft vor sich geht. Nach Beendigung derselben destilliert man unter vermindertem Druck und erhält so eine Fraktion vom Kp_{760} 160—170°, welche sich nun unter gewöhnlichem Druck rektifizieren lässt und bei 225—226° siedet. Farblose, rauchende Fl., die lebhaft mit W. reagiert. *Phenylphenoxyacetat*, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot COOC_6H_5$. Man lässt Phenoxyacetylchlorid auf Phenol bis zur Beendigung der Salzsäureentw. einwirken, wäscht das Produkt mit verd. Natronlauge und W. und destilliert mehrmals. Die schließlich bei 320—325° unter gewöhnlichem Druck (236° bei 73 mm) sd. Fl. erstarrt zu einer butterartigen M. und lässt sich aus Chlf. als krystallinisches Pulver erhalten. L. in Chlf., Bzl. und anderen organischen Lösungsmitteln. Soda wirkt in der Kälte nicht ein, beim Kochen findet schnelle Verseifung statt. Phenylhydrazin wirkt sehr heftig ein. In alkoh. Lsg. erhält man das schon bekannte Phenoxyacetylphenylhydrazid in Krystallen vom F. 180°. Lässt man auf eine Lsg. von Phenylphenoxyacetat in CS₂, Chlf. oder CCl₄ ein Molekül Brom einwirken, so findet Substitution statt. Das entstehende Prod. könnte Bromphenylphenoxyacetat oder Phenylbromphenoxyacetat sein.

Zur Identifikation stellt Vf. diese beiden Körper zunächst synthetisch dar, und zwar die Paraverbb., da deren B. mit Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist. *p-Bromphenylphenoxyacetat*, $C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot COOC_6H_4Br$. Wird mit p-Bromphenol und Phenoxyacetylchlorid, wie vorher beschrieben, erhalten. Weißes, krystallinisches Prod. aus Chlf. F. 98°. Unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln. Wird durch heiße Sodalsg. verseift. Mit Phenylhydrazin entsteht in alkoh. Lsg. das gleiche Phenylhydrazid wie aus dem Phenylphenoxyacetat. *p-Bromphenoxyessigsäurechlorid*, $BrC_6H_4O \cdot CH_2 \cdot COCl$. Aus Bromphenoxyessigsäure und Phosphorpentachlorid in gewohnter Weise erhalten. Kp_{760} 259°. Erstarrt in der Kälte zu einer butterartigen Masse, welche gegen 42° schmilzt. Reagiert lebhaft mit W. *Phenyl-p-bromphenoxyacetat*, $BrC_6H_4O \cdot CH_2 \cdot COOC_6H_5$. Durch Einwirkung von Bromphenoxyacetylchlorid auf Phenol unter Verd. mit Phosphoroxychlorid, da sonst meist starke Verharzung eintritt, u. Waschen mit Sodalsg. u. W. Unl. in W., l. in allen organischen Lösungsmitteln. Krystalle aus A. vom F. 73°. Wird durch sd. Sodalsg. verseift. Mit Phenylhydrazin entsteht in alkoh. Lsg. *p-Bromphenoxyacetylphenylhydrazid*, $BrC_6H_4OCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Weiße Krystalle aus sd. A. F. 174°.

Bromierung des Phenylphenoxyacetats. Lässt man zu einer Lsg. von 60 g der Verb. in 220 g Schwefelkohlenstoff unter Kühlung 41 g Brom tropfenweise einfließen, so findet sogleich Bromwasserstoffentw. statt. Nach 24 Stdn. destilliert man das Lösungsmittel ab, wäscht mit Natriumsulfit, Soda und W. u. reinigt, wenn die Substanz nicht freiwillig erstarrt, erst durch Dest. Nach dem Umkrystallisieren aus A. schmelzen die Krystalle bei 73°, sind also Phenyl-p-bromphenoxyacetat. Das Brom tritt demnach in diesem Falle nicht in den Benzolkern des Phenols, sondern

in den der Säure angehörenden. (Bull. Acad. Roy. Belgique [3] 35. 223—37. [5/2.*] Januar. Lab. d. Univ. Gent.) POSNER.

B. Tombeck, *Verbindung von organischen Basen mit sauerstoffhaltigen Salzen*. Anilin verbindet sich wie NH_3 mit sauerstoffhaltigen Salzen. Die Verbb. entstehen, wenn man überschüssiges Anilin in einer Leg. des Metallsalzes giebt in Form krystallinischer Ndd. Vf. beschreibt Darst., Analyse und Eigenschaften folgender Salze: Anilinkadmiumsulfat, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{CdSO}_4$, weißer Nd., unl. in A. u. Ä., l. in w. W., wird beim Erhitzen unter B. von Anilin zers. — Anilinzinksulfat, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{ZnSO}_4$, glänzende Blättchen, welche durch h. W. zers. werden. — Anilinmagnesiumsulfat, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{MgSO}_4$, durch Mischen alkoh. Legg. von Anilin und Magnesiumsulfat und Erwärmen dargestellt, feine Nadeln. — Anilinnickelsulfat, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{NiSO}_4$, u. Anilinkobaltsulfat, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{CoSO}_4$, ersteres hellgrün, letzteres rosenrot gefärbte Krystalle, unlösl. in Ä. — Anilinkupfersulfat, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{CuSO}_4$, hellgrüner Nd., welcher an der Luft braun gefärbt und von h. W. zers. wird. — Anilinkadmiumnitrat, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, farblose Krystalle, l. in W., unl. in Ä., werden durch W. zers. — Anilinzinknitrat, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, und Anilinmagnesiumnitrat, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, sind ähnliche Verbb. — Auch *o*- und *p*-Toluidin geben mit sauerstoffhaltigen Salzen ähnliche Verbb. wie Anilin. Dieselben sollen später beschrieben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 967—70. [28/3.*]) HESSE.

Louis Simon, *Neue Farbreaktion des Phenylhydrazins*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 299—301. 5/4.; C. 98. I. 617.) HESSE.

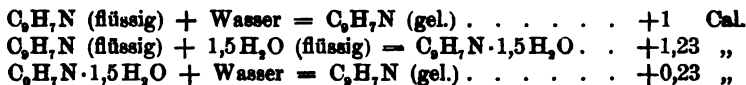
J. T. Hewitt und **F. G. Pope**, *Derivate von Bromtolylhydrazin*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{CH}_2)_2(\text{N}_2\text{H}_2)$ [1:3:6]. (J. Chem. Soc. London 73. 174—80; C. 98. I. 570.) BODLÄNDER.

Marcel Delépine, *Über das Hydrocinnamid*. Über den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher (S. 781) berichtet. Nachzutragen sind folgende Angaben des Vf.'s über einige Salze des Hydrocinnamids: Nitrat, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$, Nadeln, F. 137°. Sulfat, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$, Nadeln, F. 185°, färben sich bei 180 bis 190° rot. — Laktat, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$, Nadeln, F. 168°. — Verb. des Hydrocinnamids mit AgNO_3 von der Formel $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2)_2\text{AgNO}_3$, hat F. 162°. — Bei Einw. von CH_3J auf eine äther. oder alkoh. Leg. von Hydrocinnamid entstehen Krystalle von der Zus. $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$, F. 185°. — Mit Benzylchlorid entsteht eine Ausscheidung des Chlorhydrats, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, F. des getrockneten Prod. 225°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 270—75. 5/4.) HESSE.

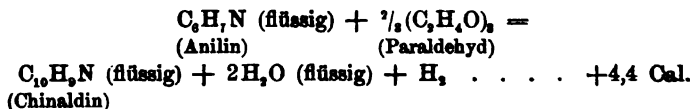
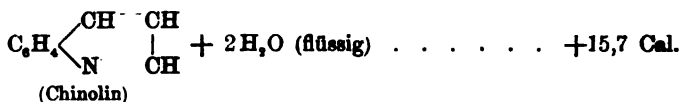
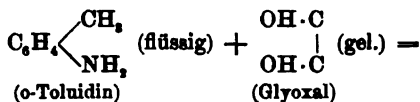
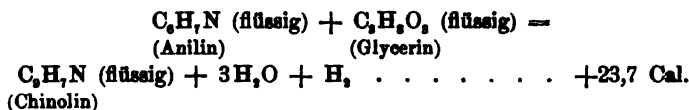
Marcel Delépine, *Chinolinbasen und ihre Chlorhydrate* hat Vf. in thermochemischer Beziehung untersucht. Natürliches und synthetisches *Chinolin* ergeben fast dieselbe Verbrennungswärme, im Mittel: 8700,3 cal., molekulare Verbrennungswärme: 1122,3 Cal. (konst. Vol.), 1123,0 Cal. (konst. Druck), molekulare Bildungswärme: —32,8 Cal. — *Tetrahydrochinolin*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, Kp.₇₆₀ 248°, erstarrt nach einiger Zeit. Verbrennungswärme für 1 g: 9222,3 cal., molekulare Verbrennungswärme: 1226,56 Cal. (konst. Vol.), 1227,8 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: +0,4 Cal. — *Chinaldin* oder α -Methylchinolin, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$, durch Einw. von Paraldehyd auf Anilin in salzsaurer Leg. gewonnen, Kp. 246—248°, Verbrennungswärme für 1 g: 8994,4 cal., molekulare Verbrennungswärme: 1286,27 Cal. (konst. Vol.), 1287,25 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: —33,75 Cal. — *Tetrahydrochinaldin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$, Kp. 253°, Verbrennungswärme für 1 g: 9391,6 cal., molekulare Verbrennungswärme: 1380,56 Cal. (konst. Vol.), 1382,1 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: +9,1 Cal. — *Chinolin* absorbiert bei 10 g 1,5 H_2O pro Molekül. Es ist l. bei H_2O (Verhältnis 6:100 bei 10°) Vf. hat die Sättigungswärme des flüssigen Chinolins durch HCl bestimmt, desgl. diejenige des Hydrats und der wss. Leg. In einer Tabelle stellt Vf. die erhaltenen Daten zusammen u. vergleicht dieselben mit den entsprechenden Werten für Anilin.

Es ergibt sich aus dieser Unters. eine große Ähnlichkeit des Chinolins mit dem Anilin, mit Ausnahme beim Zusatz eines zweiten Mol. gel. HCl. Hierdurch wird bei den Chinolinbasen viel weniger Wärme entwickelt, als beim Anilin. Bei der Rk., welche durch die Gleichung: flüssige Base + gasförm. HCl = festes Salz angedrückt wird, findet in der ganzen Reihe fast die gleiche Wärmeentw. statt.

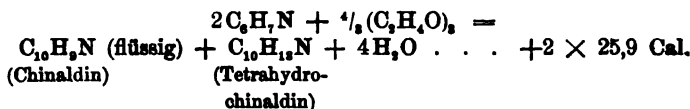
Bezüglich des Verhaltens des Chinolins zum W. ergeben sich folgende Gleichungen:



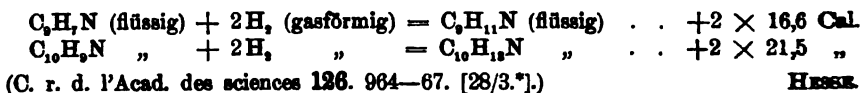
Als Schlussfolgerungen bezüglich der Synthese der Chinolinbasen und der Hydrierung derselben kann man folgende Reaktionsgleichungen aus den erhaltenen Daten berechnen:



Wenn man berechnet, daß bei der letzten Rk. der H sich nicht entwickelt, sondern durch Chinaldin gebunden wird, so ergibt sich:



Es findet also bei den Rkk. immer eine beträchtliche Wärmeentw. statt, welche für jedes in Rk. getretene Mol. Amin mit der bei der B. der Glyoxalidine entstehenden Wärmemenge vergleichbar ist. Es ergeben sich also hier dieselben Folgerungen über die Unmöglichkeit, diese Basen wieder zu spalten, wie bei den Glyoxalidinen, insbesondere da hier die Ggw. von SS. die Entw. der Wärme nicht merklich beeinflusst. Betrachtet man, daß das W. die ganze entwickelte Wärme fortnimmt, so erklärt sich die Kleinheit der Bildungswärmen der Chinolinbasen, ihre mögliche Polymerisation, ihre Fähigkeit, Additionsprodd. zu bilden, u. in gewisser Beziehung auch ihre Rolle als Radikal. Insbesondere die Fixierung von H ist exothermisch:



Schimmel & Co., *Über ätherische Öle. Oedernblüthenöl.* Im Handel herrscht betreffs dieses Öles Verwirrung, indem als Stammpflanzen *Juniperus virginiana* und

Thuja occidentalis genannt werden. Deshalb sind die Eigenschaften der verschiedenen Handelsöle sehr verschieden. Aus *Juniperus virginiana* wurde ein angenehm, etwas süßlich riechendes Öl, D^{15}_4 0,887, optische Drehung $+59^\circ 25'$, unl. in 10 Tln. 80%ig. A., erhalten. Dasselbe besteht hauptsächlich aus *Limonen*, *Cadinen*, *Borneol* und *Bornylester*. — Nach WALLACH und NASCHOLD (96. I. 809) wird *Geraniol* beim Erhitzen mit W. auf 250° unter B. von Dipenten u. a. zersetzt. Diese Zers. findet bereits bei 200° statt, ein Teil des Geraniols bleibt unverändert, ein Teil desselben wird in *Linalool* verwandelt. Die Rk. soll weiter untersucht werden. — *Russisches Krauseminzöl*, D^{15}_4 0,885, optische Drehung $-23^\circ 12'$ bei 17° ; l. in 2 Tln. 70%igem A., Verseifungszahl 25,9, Gehalt an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$: 40,6%. Das Öl besteht aus ca. 5–10% *Linkscarvon*, 50–60% *Linkslinalool* und 20% *Linkslimonen* und *Cineol*, unterscheidet sich vom amerikanischen und deutschen Krauseminzöl durch seinen hohen Linaloolgehalt und geringen Carvongehalt. — *Lavendelöl* enthält *Geraniol*, wahrscheinlich als Ester.

Licarrhodol (vgl. BARBIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 1200; C. 93. II. 58) ist, wenn nicht noch ein dritter unbekannter $A. C_{10}H_{18}O$ darin nachgewiesen wird, ein Gemenge von 15 Tln. *Terpineol* u. 85 Tln. *Geraniol*. Das Geraniol wurde durch häufige fraktionierte Dest. und Behandeln der über 115° bei 15 mm Druck siedenden Fraktionen mit $CaCl_2$ herausgeschafft und aus dem nicht mehr mit $CaCl_2$ in Rk. tretenden Anteil das Terpeneol mittels seines Nitrosochlorids, bezw. Nitrospiperidins nachgewiesen u. isoliert. — *Rosenöl*. Die Firma schließt sich bezüglich der Prüfung des Rosenöls der Ansicht von RAIKOW (S. 744) an, daß die Prüfung auf Fälschung mit Germaniumöl noch offen steht. — Von *ostindischem Sandelholzöl* fordert DULIERE (Ann. de Pharmacie [Louvain] 3. 553; 4. 4. 8. 52 und 98) ein D^{15}_4 0,973 bis 0,976, Löslichkeit in 70%igem A. 1 : 5 (frisch destilliertes Öl), Verseifungszahl höchstens 12,6 = 5,94% Santalolacetat, Santalolgehalt: 94%. Die Firma stimmt im allgemeinen diesen Anforderungen zu, hält es aber für richtiger, zu fordern D^{15}_4 0,970 bis 0,980, höchstens 7% Santalolacetat- und mindestens 90% Santalolgehalt. — *Sternanisöl* wird vielfach mit Petroleum verfälscht. Der E. wird dadurch nur wenig herabgedrückt. Dagegen wird D. und Löslichkeit vermindert. Reines Sternanisöl hat D^{15}_4 0,980–0,990 u. ist klar l. in 3 Tln. 90%igem A. — *Theeöl*, D^{15}_4 0,8557, schwach rechtsdrehend, riecht stark, nur im verd. Zustande angenehm theeartig, enthält Aceton und Salicylsäuremethylester.

Öl aus *Ageratum conyzoides*, D^{20}_4 1,015, optische Drehung $-5,5^\circ$ (200 mm), enthält wahrscheinlich Sesquiterpene. — Öl aus frischen Blättern von *Caesalpinia Sappan* L. Ausbeute: 0,16–0,2% eines fast farblosen Öles, D^{20}_4 0,825, optische Drehung: $75-100,5^\circ$ (200 mm), enthält reichliche Mengen *d-Phellandren*. — Blätter von *Liquidambar styraciflua* geben 0,085% eines grünlichgelben, dünnflüssigen Öles, D^{15}_4 0,872, optische Drehung $-38^\circ 45'$, Verseifungszahl 5,9, Acetylzahl 25,2, enthält anscheinend neben Terpenen Borneol u. Bornylacetat. — Öl von *Lophanthus anisatus* (destilliert von Prof. KREMER in Madison) hat D^{20}_4 0,943, opt. Drehung $-7^\circ 10'$. (Geschäftsbericht April 1898.)

HESE.

Karl Andrlik u. Emil Votocek, Über eine Rübenharzsäure. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1898. 273–87; C. 98. I. 621.)

HAEFCKE.

Physiologische Chemie.

Edward Kremers und Martha M. James, Über das Vorkommen von Salicylsäuremethylester. Nach den Darlegungen der Vff. ist Salicylsäuremethylester in folgenden Pflanzen nachgewiesen worden: *Betula lenta* L. (PROCTER 1844), *Lindera benzoin* MEISSNER (SCHIMMEL & Co. 1885), *Spiraea ulmaria* L. (SCHNEEGANS und

GEROCK 1882), *Erythroxilon coca* LAM (VAN ROMBURGH 1894), *Polygala senega* L. (LANGBECK), *Polygala senega* L. var. *latifolia* TORREY und GRAY (REUTER 1889), *Polygala Baldwinii* Nutt. (MAISCH 1890), *Polygala variabilis* H. B. K. = *albiflora* D. C. (VAN ROMBURGH 1894), *Polygala oleifera* (VAN ROMBURGH 1894), *Polygala javana* D. C. (VAN ROMBURGH 1894), *Polygala serpyllacea* WEIHE = *Polygala depressa* WENDEROTH (BOURQUELOT 1894), *Polygala calcarea* F. SCHULTZ (BOURQUELOT 1894), *Polygala vulgaris* L. (BOURQUELOT 1894), *Hypopitys multiflora* SCOP = *Monotropa hypopitys* L. (BOURQUELOT 1894), *Gaultheria procumbens* L. (CAHOUES 1843), *Gaultheria fragrantissima* WALL = *Gaultheria punctata* BLUME = *Gaultheria Leschenaultii* (BROUGHTON 1867), *Gaultheria leuocarpa* BLUME (KOEHLER 1879). Die in den Klammern befindlichen Namen bedeuten die Entdecker des Salicylsäuremethylesters in den Pflanzen. Daneben steht das Jahr der Entdeckung. (Pharmaceutical Review 16. 100—5. März.) HESSE.

F. G. Kohl, *Untersuchungen über das Chlorophyll und seine Derivate*. Vf.'s Unters. beziehen sich vorwiegend auf das Chlorophyllcarotin, das Alkylchlorophyll, das Phyllotaonin und das Phylloporphyrin. In der vorliegenden Abhandlung wird das Phyllotaonin SCHUNK's besprochen. Vf. benutzte als Ausgangsmaterial die grüne Lag., welche bei der Darst. von Carotin aus Grasblättern von letzteren abgeseesen wird, wenn man Gras lange Zeit mit alkoh. Kalilsg. hat stehen lassen. Die Lag. wurde mit Bariumnitrat in der Hitze gefällt, und der erhaltene Nd. abfiltriert und nach einander mit sd. W. u. sd. A. ausgewaschen. Das Barytsalz ist also nicht l. in A. (wie TSCHIRCH angiebt). Man schwemmte dasselbe sodann in wenig W. auf und behandelte es mit reichlich Salzs. Von dem so in Lag. erhaltenen Salzsäurechlorophyll trennte man das Barium durch vorsichtiges Zufügen von Schwefels. und Abfiltrieren des erhaltenen BaSO_4 . Den aus einer wss. Lag. von Salzsäurechlorophyll hergestellten Alkyläther des Phyllotaonins, den SCHUNK und MARCHLEWSKI darstellten, vermochte Vf. bei Benutzung seines reinen Salzsäurechlorophylls nicht zu finden. — Das *Phylloxanthin* will Vf. als Chlorophyllderivat gestrichen wissen. SCHUNK's *Phyllotaonin* ist nach Vf.'s Ansicht ein Natriumsalz des Chlorophylls. (Bot. Centr.-Bl. 19. 417—26. 22/3. Marburg.) HAEPFCKE.

Richard Fischer, *Untersuchung von Mitchella repens auf Cyanwasserstoffsäure*. Nach den Angaben von GRESHOFF soll *Mitchella repens* HCN enthalten. Vf. hat einige Verss. zum Nachweis dieser S. in der Pflanze angestellt, welche ergeben, daß HCN weder frei, noch in gebundener Form in *Mitchella repens* vorhanden ist. (Pharmaceutical Review 16. 98—100. März. Wisconsin. Lab. f. prakt. Pharm.) HESSE.

F. Blum, *Über den Halogenstoffwechsel u. seine Bedeutung für den Organismus*. Unter Halogenstoffwechsel versteht Vf. hier diejenigen Umsetzungen, welche sich an Halogenverbb. im Organismus vollziehen. Vf. bespricht zunächst die Natur der Jods Substanz der Schilddrüse. Bisher war man der Ansicht, das *Jodothyron* sei die eigentlich wirksame Substanz der Schilddrüse und komme in ihr zum kleineren Teil frei (also mit A. extrahierbar), zum grösseren Teil an Eiweiss gebunden (*Jodothyriweiße*) vor. Demgegenüber hat Vf. nachgewiesen, daß aus Schilddrüsen mittels h. A. nur minimale Mengen jodhaltiger Substanz extrahiert werden können, die nicht die chemischen Eigenschaften des Jodothyrons besitzen. Ebenso, wie die in A. unl. Hauptmenge, zeigen diese Spuren der Jods Substanz Eiweisscharakter u. unterscheiden sich durch die Löslichkeitsverhältnisse, sowie durch ihren geringeren Jod- u. hohen Schwefelgehalt von dem Jodothyron. Letzteres findet sich also nicht frei in den Schilddrüsen. Auch andere gelinde Eingriffe vermögen nicht Jodothyron aus der Jods Substanz der Schilddrüse frei zu machen. So z. B. bewirkt die Gerinnung mittels Erhitzen event. unter Salzsäure Zusatz keinerlei Abspaltung von Jodothyron. Das in W. l., nicht gerinnbare Jodeiweiss der Schilddrüse bezeichnet Vf. als „*Thyrogen*“.

Die Jodsubstanz der Schilddrüse teilt mit den Albuminen die Fähigkeit, mit Formaldehyd in eine ungerinnbare Verb. überzugehen, das „*Thyrogen f*“. Viele Gründe sprechen ferner dafür, daß das Jodothyryn nicht in der angenommenen Jodothyreineiweißverb. in der Schilddrüse vorhanden sei, sondern daß es nur ein Spaltungsprod. einer ursprünglich einheitlichen Verb., und zwar eines „Schilddrüsen-jodeiweißes“ darstelle. Aus dem synthetisch dargestellten Jodeiweiß, z. B. Jodalbumin, lassen sich bei genügend langer Einw. von verd. SS., Alkalien oder künstlicher Magenverdauung ebenfalls Verb. gewinnen, die allen ihren chemischen Eigenschaften nach sich dem Jodothyryn analog verhalten. Wie dieses stellen sie den mit Jod substituierten Teil des Eiweißmoleküls dar, enthalten bei genügender Jodierung 9–10 u. mehr Prozente Jod, das sie beim Aufkochen mit verd. SS. oder Alkalien, bei der Einw. von Reduktionsmitteln und beim Erhitzen mit Höllensteinlag. nicht abgeben, während Oxydationsmittel das Halogen ohne Schwierigkeit aus der organ. Bindung befreien. Dieses synthetisch gewonnene Jodeiweiß zeigt, wie das Jodothyryn, den Charakter schwacher SS. Die Bezeichnung „*Jodalbacid*“ trägt diesem Verhalten am besten Rechnung, und daher bezeichnet Vf. damit die reinsten, das sind die schwefelfreien, durch alkal. Spaltung gewonnenen jodierten Eiweißderivate.

Das Jodeiweiß der Thyreoidea verdankt seine Entstehung der Zers. von anderweitigen Jodpräparaten unter Auftreten von freiem Jod, welches wiederum mit in der Schilddrüse aufgestapelten Eiweißkörpern in Rk. tritt u. dieselben substituiert. Vf. beleuchtet ferner „das Schicksal des Jodeiweißes der Schilddrüsen im Organismus“ und kommt hierbei zu dem Schlusse, daß im Organismus eine tiefgehende Zers. fast der gesamten eingeführten Schilddrüsenjodsubstanz stattfindet. Das Auftreten von Jodalkali im Urin nach Verfütterung der Schilddrüsen weist darauf hin, daß das Jodeiweiß durch die Oxydationsprozesse des Körpers unter Auftreten von Jod in statu nascendi abgebaut wird. Der Stoffwechsel der Thyreoidea selbst scheint sich in der Drüse abzuspielen und von hier aus seine Wirkung auf den übrigen Organismus auszuüben, welche sich aber nicht mit den Erscheinungen nach Schilddrüsenfütterung deckt. (Münch. med. Wchschr. 45. 231–33. 267–71. Frankfurt a/M.)

PROSKAUER.

W. Lummert, *Beiträge zur Kenntnis der tierischen Fette*. Es sollten die Eigenschaften derjenigen Fette untersucht werden, welche der tierische Organismus aus Kohlehydraten bildet. Die Versuchstiere, Enten, Gänse und Hunde, wurden durch Hunger und Fütterung mit kleinen Mengen von Eiweiß möglichst fettarm gemacht u. dann mit einer fettfreien, nur aus Kohlehydraten u. Eiweiß bestehenden Nahrung gemästet. Bei den Enten u. Gänsen war eine Ansammlung von Fett nur in geringem Grade zu erzielen, so daß eine eingehende Unters. nicht möglich war. Die Unters. des Fettes des Hundes nach Fütterung mit Kohlehydraten und Eiweiß ergab eine gleiche Zus. des Fettes wie des gewöhnlichen tierischen Fettes. Es enthielt nicht Oxyfettes. oder Alkohole in wesentlichen Mengen. In der Leber fand sich nur verhältnismäßig wenig Fett und viel Cholestearin, während die Menge des Ligroin-extraktes des Blutes gegen normal vergrößert war. (PFLÜGER's Arch. 71. 176–208. Breslau. Chem. Lab. d. physiol. Inst.)

SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Jokichi Takamine, *Diastatische Substanzen aus Pilzkulturen*. In Japan verwendet man statt Malz eine als Koji bezeichnete Substanz, welche aus den Sporen verschiedener Pilze besteht u. auf Reis gezüchtet wird. Das die Sporen enthaltende Material heißt „Tane-Koji“ oder „Moyashi.“ Das diastatische Ferment entsteht durch Wachstum mehrerer Pilze, namentlich von *Eurotium Oryzae*. Der Vf. hat

Reinkulturen der diastatischen Organismen hergestellt u. die wirksamsten auf Weizenkleie gesüchtet. Diese bietet den Vorteil einer großen Oberfläche u. der Ggw. von viel Nährsubstanzen für das Pilzwachstum. Das an diastatischem Ferment angereicherte Prod. nennt der Vf. „Taka-Koji.“ Man kann durch W. daraus einen Extrakt gewinnen, der stärker diastatisch wirkt, als der beste Malzextrakt. Der Rückstand der Extraktion kann mehrfach für neue Züchtungen verwendet werden. Dabei wird der Proteingehalt des Rückstandes immer größer u. steigt von 12 auf 21%. Er wird ein gutes, leicht transportierbares Viehfutter. Durch Fällung mit A. kann man aus dem Extrakt eine konz. Takadiastase fällen. Sie ist ein gelbweißes, amorphes, geruchloses Pulver von angenehmem Geschmack, ll. in W., nicht hygroskopisch. Sie verwandelt die hundertfache Menge trockene Stärke in 10 Minuten in Zucker. Von der Diastase aus Malz unterscheidet sie sich dadurch, daß letztere mit gleicher Geschwindigkeit die Stärke verflüssigt und die verflüssigte Stärke verzuckert. Die Takadiastase verflüssigt Stärke noch schneller, als sie sie verzuckert. Es sind also wahrscheinlich zwei Fermente in der Diastase vorhanden, die in der Malzdiastase gleich schnell wirken, während in der Takadiastase die verflüssigende Wirkung überwiegt. Der Vf. glaubt, daß sein Verf. zur Darst. einer schnell verflüssigenden und verzuckernden Diastase technische Bedeutung gewinnen wird. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 118—20. 28/2. New-York Section. [21/1.*])

BODLÄNDER

Jokichi Takamine, *Diastatische Stoffe in Cerealien und ihre Verwertung.* Es läßt sich aus allen Cerealien durch k. W. eine Substanz ansziehen, welche Stärke nicht verzuckert, wohl aber verflüssigte Stärke in Zucker verwandelt. Vermischt man den wss. Auszug, der gequollene Stärke gar nicht angreift, mit Takadiastase (vgl. vorst. Ref.), so wird deren verzuckernde Wirkung auf gequollene Stärke mehr als dreifacht. Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, daß zwei diastatische Fermente existieren, ein verflüssigendes und ein verzuckerndes. Während im Malz beide Fermente in Mengen von gleicher Wirksamkeit vorhanden sind, enthält die Takadiastase mehr von dem verflüssigenden Ferment. Der Überschuf des letzteren kommt nur dann zur Geltung, wenn die verflüssigte Stärke durch das in jedem ungekeimten Getreide vorhandene verzuckernde Ferment in Zucker verwandelt wird. Es läßt sich dies Verhalten dazu benutzen, technisch die Wirksamkeit der Takadiastase weit besser auszunutzen. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 120—23. 28/2. New-York Section. [21/1.*])

BODLÄNDER

F. W. Richardson, *Über den Einfluß des Hopfens auf die Mikroorganismen.* Einleitend teilt Vf. seine Vers. mit, die er an sich selbst über die narkotische Wirkung des in dem Hopfen enthaltenen Alkaloids angestellt hat. — Da die eigentliche Arbeit eine vorwiegend biologische war, wurde auf die chemische Seite weniger Gewicht gelegt; so wurde das Hopfenharz nicht in l. und unl. Anteile zerlegt. Die mehr oder weniger unl. Hopfenharze wurden vom Gerbstoff und anderen Substanzen durch Verseifen und darauffolgendes Zerlegen der Seife durch S. getrennt. Die gefällten Harze wurden gut gewaschen u. getrocknet und machten 66% des gesamten alkoh. und äth. Extraktes aus; sie absorbierten reichlich Pottasche. Die Analyse des Hopfens ergab: 8,10% Feuchtigkeit u. fl. Öl, 3,90% Gerbstoff u. Phlobaphen, 10,00% Harze; 42,07% Cellularsubstanz ohne Gerbstoff (Differenzbestimmung); 5,93% Asche, bestehend aus 0,97% kohlensaurem Kali; 0,19% kohlensaurem Natron; 0,01% phosphorsaurem Kali; 2,32% kohlensaurem Kalk; 1,96% phosphorsaurer Magnesia; 0,09% Eisen und Thonerde; 0,39% Kieselsäure. — Vf. benutzte zu seinen Vers. zunächst eine Bierwürze von 12,26% Bllg.; ein Teil wurde mit 1% Hopfen gekocht, entsprechend der Hopfengabe im gewöhnlichen Bier; ein zweiter Teil wurde mit der fünffachen Menge gehopft, u. ein dritter, letzter Teil blieb ungehopft. Dann wurden

die drei Würzen mit gleichen Mengen gewöhnlicher Hefe versetzt u. vier Tage lang bei 22–23° C. gehalten. Sodann enthielt

die Würze ohne Hopfen . . .	8,34 Vol.-%	Alkohol = 100
„ „ mit 1% Hopfen . .	6,97 „	„ = 83 1/2
„ „ „ 5% „ . .	6,41 „	„ = 77.

Vf. schließt aus diesen Vers., daß Hopfenabkochungen auf die Thätigkeit der Hefe wenngleich einen schwachen, doch einen deutlichen Einfluß ausüben. — Mit *Penicillium glaucum* angestellte Verss. ergaben, daß Hopfen auf die Schimmelpilze keinen oder doch nur einen ganz geringen Einfluß ausübt. — Von den Spaltpilzen wurden in den Kreis der Unterss. gezogen: *Bacillus liquidus*, *Bacillus fluorescens nonliquefaciens*, *Bacillus coli communis*, *Bacillus typhosus*, *Bacillus salivarius*, *Micrococcus pyogenes*. Die beiden ersten derselben wurden in der 5%igen Hopfenabkochung in wenigen Stunden vollständig zerstört. *Bacillus coli* zeigte die größte Widerstandsfähigkeit; die übrigen waren in einer 1%igen Hopfenabkochung nach 12 Stdn. bei 22–23° C. tot; *Bacillus coli* lebte dann noch und war noch aktiv; wurde erst in 72 Stdn. vernichtet. In einer 5%igen Hopfenabkochung, ebenso in einer wss. Leg. von Hopfenharz starben sämtliche Mikroben in 70 Stdn. ab. In Boss'-Bier gingen in 96 Stdn. bei 22–23° C. alle genannten sechs Bakterienarten zu Grunde. Vf. stellte durch einen Parallelvers. mit alkoh. Fl. fest, daß diese Wirkung nicht dem Alkoholgehalt des Bieres zuzuschreiben war. Tannin, d. h. gewöhnliche Eisengerbs., übt in Legg. einen sehr zerstörenden Einfluß auf die Lebensfähigkeit der Bakterien aus. In 96 Stdn. waren in 5-, 2,5- und 1%igen Legg. sämtliche sechs Bakterienarten abgetötet. (Journ. of the federated Institutes of Brewing 4. 128; Wchschr. Brauerei 15. 160–61. 1/4. [Referent WINDISCH].) HAERFÖR.

Carl Römer, *Über Desinfektion von Milchbrandsporen durch Phenol in Verbindung mit Salzen*. Vf. kann die Ergebnisse von SCHEURLLEN (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 37. 84; C. 96. I. 315), daß Kochsalzphenollösungen intensiver desinfizierend wirken, als gleichkonzentrierte Phenollösungen allein, bestätigen. Aber auch andere Neutralsalze, wie Natriumsulfat und Ammonsulfat, erhöhen die Desinfektionskraft des Phenols; schwächer beeinflusst Natriumnitratzusatz seine Wirkung. Dagegen ist Vf. nicht mit der Erklärung SCHEURLLEN's über das Zustandekommen der Wirkung einverstanden. Seine Verss. erwiesen nämlich, daß das dem Phenol zugesetzte Kochsalz durchaus nicht ohne Einfluß auf die Sporen selber ist, wie man nach SCHEURLLEN u. nach PAUL u. KRÖNIG (Z. physik. Ch. 21. 414; C. 97. I. 327) annehmen mußte, und daß daher die auf der elektrolytischen Dissociationstheorie fußende Erklärung zunächst nicht zutrifft. Wahrscheinlicher ist die Annahme WEYLAND's, welche den Einfluß des Kochsalzzusatzes auf die Desinfektionskraft des Phenols mit der erhöhten Fällungswirkung auf Eiweißkörper in Zusammenhang bringt. (Münch. med. Wchschr. 45. 298–302. Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

M. W. Beijerinck, *Über die Arten der Essigbakterien*. Die durch die verschiedenen Isolierungsverff. erhaltenen Reinkulturen der Mikroorganismen verhalten sich nicht immer morphologisch u. physiologisch gleich. Bei der Unters. der Essigbakterien kommen derartige „fluktuierende“ Formen vor. Daher kommt es, daß die bis jetzt beschriebenen Arten von Essigbakterien die Zahl 7 erreicht hat. Vf. teilt diese Mikroorganismen in 4 Gruppen ein, in welche sich die verschiedenen Formen einreihen lassen: 1. *Bacter. aceti* PASTEUR., Schnellessigbakterien, lebend an der Oberfläche der Buchenspäne in den Essigbildnern. — 2. *Bac. rancens* n. s., Bieressigbakterien, wozu sowohl die „Kulturformen“, als auch zahlreiche wilde Varietäten gehören. (Hierzu sind das *Bacter. oxydans* u. *acetosum* von HENNEBERG [S. 747] zu rechnen). — 3. *Bact. Pasteurianum* HANSEN, diejenigen Essigbakterien, welche

durch Jodjodwasserstoff blau gefärbt werden, u. 4. *Bact. xylinum* BROWN; die hierzu gehörenden Arten veranlassen den Verlust an Essigs. im Essig. Diese Arten lassen sich u. a. durch ihr Verhalten in Nährlsgg. unterscheiden. So z. B. gehören die Zuckerarten, besonders Rohrzucker, zu den besten Reagenzien, um in Nährlf. verschiedene Essigbakterien von einander unterscheiden zu können. Einige derselben bilden aus Zucker Glukons., andere Schleimsubstanzen oder Cellulose in bald größerer, bald geringerer Menge. Die Fähigkeit, letztere zu erzeugen, besitzt in hervorragendem Maße auf Rohr- oder Traubenzucker enthaltender Pepton- oder Asparaginslg. das *Bact. xylinum*. Die Blaufärbung der unter 3. genannten Gruppe mittels Jod wird durch die Ggw. einer „eigentümlichen Modifikation von Cellulose“ im erzeugten Schleime veranlaßt. *Bac. aceti* invertiert in rohrzuckerhaltiger Biergelatine den Zucker, was *B. rancens* nicht thut.

In einer Lsg. von 100 Leitungsw., 3 A., 0,05 Ammoniumphosphat u. 0,01 KCl wächst *B. aceti* sehr kräftig, bildet zusammenhängende Essighäute und aus dem A. Essigs. *B. rancens* kommt darin nicht zur Entw., *B. Pasteurian.* verhält sich wie *B. rancens*, ebenso *B. xylinum*. Dadurch wird die Isolierung des *B. aceti* ermöglicht. Die Schnellessigbakterien (Gr. 1) können ihren N-Bedarf bei Ggw. von Essigs. Ammonsalzen entnehmen, während die Bieressigbakterien (Gr. 2 u. 3) Peptone haben müssen. Peptone können aber auch von den Schnellessigbakterien assimiliert werden. Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn Essigs. oder Acetate nicht allein zugegen sind, sondern wenn die Bakterien noch andere Kohlenstoffquellen, wie Kohlehydrate, auffinden. So können z. B. *B. rancens* u. *xylinum* bei Ggw. von Glukose auch Ammonsalze u. schwieriger selbst Nitrate assimilieren. Die N-Quelle wird demnach durch die Natur der C-Quelle bedingt. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. 4. 209—16. 22/3. [24/4.* 97.] Vortrag beim 5. Nederl. Nat. u. Geneesk.-Kongr. Delft.) PROSKAUER.

Julius Stoklasa, *Biologische Studien über „Alinit.“* II. (Schluß zu S. 739.) Der *Bacillus Ellenbachii* α oder, wie ihn Vf. fortan bezeichnet, der *B. megatherium* zers. Nitrate zuerst zu Nitriten u. schließlich entweder zu NH_3 oder zu elementarem Stickstoff. Beim Leiten von Luft durch die Nährmedien mit hinreichendem Anbinose- u. Glukosegehalt fand die Zers. des Nitrats so energisch statt, daß in der Lsg. weder ein Nitrat, noch ein Nitrit gefunden wurde. Bei Gegenwart von Kohlehydraten zers. also der *Bacillus* Nitrite unter bedeutendem Verlust an N. Nitrate bilden für ihn durchaus kein Nährmedium. Der *Bac. megatherium* gehört demnach zu den denitrifikationsfähigen Mikroorganismen. Die Denitrifikation hängt mit der vorläufigen B. von N_2O zusammen. — Vf. studierte ferner die Einw. des *Bac. megatherium* auf N-haltige Substanzen; hierzu diente Fibrin. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine Auflösung des letzteren durch den *Bacillus* bis zu 12% des Gesamt-N innerhalb 46 Tagen konstatiert, darunter lösl. Stoffe, die mit Natronlange NH_3 entwickelten. Unter anaeroben Bedingungen bei 18—20° und unter Lichtabschlufs lösten sich von dem Fibrinstickstoff nach 76 Tagen sogar 22,31%. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 284—89. 1/4. Landw. physiol. Abtlg. d. Vera-Stat. f. Zuckerind. Prag.) PROSKAUER.

H. Lauck *Welches sind die Bestandteile des als „Alinit“ bezeichneten Impfstoffes für Saatgetreide, welcher den Halmfrüchten einen Körnergewichtsmehrertrag bis zu 40%, auch ohne erhebliche Stickstoffzufuhr verschaffen soll?* Vf. kommt zu den Resultate, daß der als *Bac. Ellenbachensis* α bezeichnete Spaltpilz des Alinit der gewöhnliche von EHRENBURG schon längst erforschte *Heubacillus*, *Bac. subtilis*, ist, der im Alinit auf zu diesem Zwecke besonders verarbeiteten, pulverisierten und sterilisierten Kartoffeln, wo er leicht Dauersporen bildet, enthalten ist. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 290—95. 1/4. Landw. Vera-Stat. Jersitz-Posen.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Ferdinand Blumenthal, *Über Kohlehydrate in den Eiweißverbindungen des tierischen Organismus*. Die Abhandlung giebt ausführliche Mitteilungen über die früheren, das gleiche Thema betreffenden Unterss. des Vf.'s (Berl. klin. Wchschr. **34**. 245; C. **97**. I. 938). Die Abspaltung der Zucker aus den Organen etc. geschah durch Kochen mit verd. Salzs., die Identifizierung durch Überführen in das Osazon. Die Ascitesfl. (Ovarialtumor) ergab Osazone vom F. 180° und 181°, Pankreas (Rind) vom F. 159°, bezw. 157°, Muskelfleisch (Rind) F. 193° (in k. A. unl., in h. A. l.) und 175° (in k. A. l.), Thyreoidea F. 153°, Thymus F. 158°, Leber, von Traubenzucker und Glykogen vorher befreit, Osazone vom F. 178—180°, Milz F. 177—182°. Es konnte sich also hier um Glucose, Pentose und vielleicht auch Galaktose (beim Muskelfleisch) handeln, die zum Teil in Mischung vorhanden waren. Die Zuckergruppe ist in den Nucleoproteiden vorhanden; am meisten Pentose enthielten die Nucleoproteide der Thymus u. des Pankreas, dann kamen diejenigen der Thyreoidea und des Gehirns; am wenigsten enthielten Milz, Muskel und Leber. Das Pflanzen-nuclein (Hefe) und tierische Nuclein zeigten insofern einen großen Unterschied, als aus ersterem ein Glykosazon, aus dem letzteren kein solches dargestellt werden konnte. Die Entstehung von Glykose auf künstlichem Wege aus tierischem Nuclein unter den Versuchsbedingungen kann als ausgeschlossen gelten, u. man kann es nur mit einer Hexose zu thun haben, die leicht in Lävulinsäure übergeführt wird. (Z. klin. Med. **34**. 160—88. Berlin.)

PROSKAUER.

Alfred Martin, *Über den Einfluss künstlich erhöhter Körpertemperatur auf die Art des Eiweißzerfalles*. Vf. teilt einen Auszug seiner Dissertation mit, welche im Anschluß an die Untersuchung von KREHL und MATTHES (S. 902) das Beweismaterial für die Behauptung bringt, daß bei Temperatursteigerungen durch erhöhte Außentemperatur und nach Wärmestich zwar der Eiweißzerfall vergrößert ist, aber keine Albumosen im Harn auftreten. Deshalb ist das Auftreten von Albumosen beim Fieber nicht der Hyperthermie zuzuschreiben, (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **40**. 453—58. 8/2. Jena. Med. Klinik.)

SIEGFRIED.

Antonio Curci, *Über die Beziehung zwischen der sauren Funktion und der biologischen Wirkung der Körper*. Vf. hat in medizinischen Zeitschriften (Boll. delle Scienze Mediche [7] I. 1890. *Progresso Medico* 1890.) in einer Monographie (Rudimenti della nuova Farmacologie razionale Catania 1890) und an anderen Orten (Atti dell' Accad. Gioenia di Scienze Naturali Catania 2. 4a; Annali Chim. Farm. **14**. 206; C. **92**. I. 176.) seine Ansichten über die in der Überschrift genannten Beziehungen niedergelegt und beabsichtigt mit der vorliegenden Mitteilung eine Prioritätsreklamation gegen NENCKI u. BOUTMY (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **30**. 300; C. **92**. II. 655) FILIPPO ARTURO FODERA (Arch. di Farmacol. 1894. 2) u. ANDREA PITINI (Arch. di Farmacol. 5. 313). Nach Vf. hat das Carboxyl die Eigenschaft, die erregenden oder paralysierenden Wirkungen aller der Atomgruppen mit denen es verbunden ist, zum Verschwinden zu bringen. (Ann. di Farmacoter. e. Chimica. 1898. 49—53. Febr. [Sept. 1897] Catania Univ. Insit. f. exper. Pharmacologie.)

FROMM.

F. Rotmann, *Untersuchungen über den Zuckergehalt pathologischer Flüssigkeiten*. Die Unterss. der Exsudate etc. geschah mittels der Gärungs- u. Phenylhydrazinprobe. Bereits früher (Z. klin. Med. **31**. Heft 5 u. 6) hatte Vf. mitgeteilt, u. zwar auf Grund von zwanzig Einzelunterss. (Ascites, Anasarca u. pleuritische Exsudate), daß auch bei nicht diabetischen Menschen seröse Trans- und Exsudate deutliche Zuckermengen enthalten u. daß mithin der Zuckernachweis bei der Unterscheidung chylöser u. chylöider

Ergüsse meist wertlos sei. Jetzt kann Vf. dieses von neuem bestätigen, gestützt auf hundertsehn Einzelunterss. (bei achtundsiebzig verschiedenen Kranken), welche sich nicht nur auf die Trans- und Exsudate der großen, serösen Höhlen, sondern auch auf den Hydrops anasarca, auf Cerebrospinalfl., Gelenkergüsse, Hautblasen, Abscesse, cystische Tumoren erstreckten. Den höchsten Zuckergehalt wiesen die Ödemfl. (mit 0,099%) auf, den geringsten die Gelenkergüsse (mit 0,032%), darzwischen liegen die Ergüsse der Bauchhöhle, resp. der Tunica vaginalis mit 0,085, resp. 0,087%, diejenigen der Pleura mit 0,086% u. des Pericards mit 0,054%. (Münch. Med. Wchschr. 45. 170 bis 172. Lübeck.)

PROSKAUER.

G. N. Vis und G. Treupel, *Über die Verdaulichkeit einiger Eiweißpräparate*. Vff. prüften das Sanatogen (glycerinphosphors. Natriumcasein), II., N-Gehalt 33,02%. Dasselbe erwies sich (bei den Verss. am gesunden Menschen) als ein Präparat, nach dessen Genuß täglich nahezu die gleichen Stickstoffmengen im Kot ausgeschieden wurden, wie bei den Vergleichsverss. mit Fleischnahrung. — Das Sanatogen gehört im Gegensatz zu den Peptonen und Albumosen zur Klasse der unveränderten Eiweißkörper. Als löslich machende Substanz für das Eiweiß wird bei Darst. des Präparates glycerinphosphors. Natrium benutzt. (Münch. med. Wchschr. 45. 257—58. Freiburg i/B.)

PROSKAUER.

Analytische Chemie.

L. Kuntze, *Stickstoffbestimmung im Boden*. Vf. wies früher (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1896. 761; C. 96. II. 1133; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1897. 521; C. 97. II. 874) nach, daß mittels Brucin der Salpeterstickstoff im Boden nicht schnell und sicher zu bestimmen ist. Er griff deshalb zur KJELDAHL-JODLBAUER'schen Methode zurück. Bei der in vorliegender Mitteilung beschriebenen Unters. von mittelschwerem Lehm Boden wurde der Gesamtstickstoff unter Anwendung von Phenolschwefelsäure in bekannter Weise bestimmt. Zur Bestimmung des Salpeterstickstoffes wurden in einer 5 l haltenden Flasche 1250 g des staubfeinen Mehls mit 1983,5 ccm W. übergossen und nach dem Verschließen mit einem Gummistopfen unter häufigem Umschütteln 48 Stunden sich selbst überlassen. Von der abgesetzten Fl. wurden genau 1000 ccm abgehebert, mit 250 ccm Thonerdehydrat versetzt und tüchtig geschüttelt. Von der sich sofort klärenden Fl. wurden 1000 ccm abpipettiert u. mit 5 ccm Natriumlange in einer Schale auf etwa 75 ccm eingedampft, darnach spülte man in ein 100 ccm-Kölbchen über, füllte auf und verwendete je 50 ccm (= 250 g Boden) für eine Salpeterbestimmung, u. zwar unter Benutzung der Zinkeisenmethode. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1898. 221—26. März. Delitzsch.)

HARPFER.

Alfred Ortmann, *Über den Nachweis des Arsens in Teerfarben*. Vf. hat vergleichende Unterss. über den Nachweis des As in denjenigen Teerfarben angestellt, welche nach österr. Ministerialverordnungen zur Färbung von Konditorwaren und Likören zugelassen sind. Das vom deutschen Bundesrat vorgeschriebene Verf. erschien als zu umständlich und als zu wenig empfindlich. Von vornherein hatte Vf. den Nachweis des As mit dem MARSH'schen App. im Auge. Zur Vorbereitung der Objekte hat Vf. einerseits die Dest. mit HCl, also die Abscheidung des As als AsCl₃, andererseits die Zers. der organischen Farbstoffsubstanz durch subsequentes Kochen mit konz. HNO₃ u. H₂SO₄ gewählt.

I. Abscheidung des As als AsCl₃. 5 g trockner Farbstoff werden in einer tubulierten Retorte mit höchstens 5 ccm konz. FeCl₃-Lsg. versetzt u. unter mäßiger Erwärmen mit einem Strome von HCl-Gas behandelt, das aus reinem NaCl u. konz. HCl entwickelt und durch den Tubus eingeleitet wird. Der Hals der Retorte ist

dicht mit einem LIEBIG'schen Kühler verbunden, an dem eine W. enthaltende Vorlage so angefügt ist, daß das Kühlrohr direkt über dem W. mündet. Nach ca. 1 stünd. Dest. ist das vorhandene As in die Vorlage übergegangen. Das Destillat kann meist direkt in den MARSH'schen App. eingetragen werden; enthält es aber SO_2 , so oxydiert man mit KClO_3 , verjagt das freie Cl durch Eindampfen auf dem Wasserbad und giebt die Lsg. dann in den MARSH'schen App. 0,25 mg As gaben bei 5 g Farbstoff schon nach 20 Minuten einen deutlichen As-Spiegel, 0,5 mg schon nach 6—10 Minuten und 1,0 mg schon nach 1—2 Minuten. — II. Zers. der organischen Farbstoffsubstanz durch HNO_3 u. H_2SO_4 . Die trockne Farbe, 5 g, übergießt man im 200 ccm-Kjeldahlkolben mit konz. HNO_3 , erwärmt anfangs gelinde, später stärker bis zur Verjagung aller nitrosen Dämpfe. Dann läßt man erkalten und fügt das GUNNING'sche Gemisch von 1 Tl. K_2SO_4 u. 2 Tln. konz. H_2SO_4 hinzu. Man erhitzt nun aufs neue, bis die M. farblos geworden oder doch nur mehr strohgelb gefärbt ist und trägt die in W. gel. M. in den MARSH'schen App. ein. — Verf. II. erfordert bis zu 8 Stdn. Aufschlußzeit, ist aber empfindlicher als Verf. I. — 5 g der technisch reinen Farbstoffe bester Qualität lieferten, nach obigen Verff. vorbereitet, bei $\frac{1}{2}$ stünd. Prüfung im MARSH'schen App. keinen erkennbaren As-Spiegel. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 12. 85—87. 13/3. Wien. Lab. für angew. med. Chem. Univ.)

HEFELMANN.

Armand Gautier, Vorläufige Studie über eine Methode zur Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft. Die Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft großer Städte ist von hervorragender hygienischer Bedeutung, ist aber schwierig, weil das Gas außerordentlich stark verd. ist. Für diese Zwecke findet Vf. folgende Methode mit gutem Erfolg anwendbar: Kohlenoxyd reagiert mit Jodsäureanhydrid nach der Gleichung:



d. h. ein bestimmtes Vol. Kohlenoxyd ergibt ein gleiches Vol. Kohlens. und setzt pro Kubikzentimeter 0,002 27 g Jod in Freiheit. Man leitet die zu untersuchende Luft, nachdem sie sorgfältig von Kohlens. und Feuchtigkeit befreit ist, erst durch ein Schlangenrohr, welches mit Asbest und Jodsäureanhydrid gefüllt ist u. in einem Bad auf 65—70° erwärmt wird, und dann durch ein MÜNTZ'sches Rohr mit kohlen-säurefreiem Ätzkali. Das ausgeschiedene Jod wird durch Titration bestimmt, während die von Ätzkali absorbierte Kohlensäure nach der Methode von MÜNTZ und AUBIN (Annales de l'Institut agronom. Suppl. au No. 7. Paris 1883) durch Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt und volumetrisch bestimmt wird. Die Resultate der Begleitanalysen sind sehr exakt. Die Methode ist nicht anwendbar bei Ggw. von Äthylen und Acetylen, da diese Gase mit Jodsäureanhydrid reagieren, dagegen sind gesättigte KW-stoffe ohne Einw. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 931—37. [28/3.].) POSNER.

Potain u. Drouin, Über die Anwendung von Palladiumchlorür zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Kohlenoxyd in der Luft und über die Verwandlung dieses Gases in Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur. Man saugt die zu untersuchende Luft vermittels eines fein ausgezogenen Glasröhrchens in langsamen Bläschen durch 10 ccm einer Lsg., welche 1 mg Palladiumchlorür enthält und mit 2 Tropfen Salzs. versetzt ist. Ist Kohlenoxyd vorhanden, so scheidet sich schwarzes Palladium aus, zugleich wird die vorher deutlich gelbe Lsg. nach und nach farblos. Durch kolorimetrische Vergleichung dieser vom Palladium abfiltrierten Lsg., mit einer solchen, die noch nicht mit Kohlenoxyd in Berührung war, läßt sich auch die Menge des Kohlenoxyds annähernd feststellen. Läßt man Kohlenoxyd mit Luft vermischt im zugeschmolzenen Gefäß längere Zeit stehen, so verwandelt sich dasselbe langsam in Kohlens. und verschwindet vollständig. Man findet infolgedessen Kohlenoxyd in der

Luft großer Städte nur in der Nähe seines Entstehungsortes. Die Oxydation wird durch die Ggw. von Kohlens. verzögert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 938 bis 941. [28/3.*].) POSNER.

Konrad W. Jurisch, Ammoniaksoda. Analyse der Abwässer der Destillation. Man zieht ein kontinuierliches Muster oder stellt dadurch ein Durchschnittsmuster dar, daß man in kurzen regelmäßigen Intervallen Einzelmuster zieht und diese gut vermischt. — A. 25 ccm werden mit $\frac{1}{10}$ N.-HCl w. gel. und titriert. Für 100 ccm Abwasser verbräuche man A ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl (Ausdruck für H_2CaO_2 , $CaCO_3$ u. NH_3). — B. 100 ccm werden mit k. W. und 35 g NH_4Cl versetzt, geschüttelt und mit k. W. auf 1 l verd. 500 ccm Filtrat werden mit $\frac{1}{10}$ N.-HCl titriert. Man verbräuche B ccm pro 100 ccm Abwasser (Ausdruck für H_2CaO_2 und NH_3). Die Differenz (A—B) ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl entspricht der Menge des $CaCO_3$. — C. Weitere 100 ccm vom l bei B werden abfiltriert und mit NH_4 -Carbonat gekocht, bis der Dampf NH_3 -frei ist. Man filtriert den $CaCO_3$ -Nd. ab und titriert den Nd. mit $\frac{1}{10}$ N.-HCl. Dadurch erfährt man die $CaCl_2$ -Menge, die ursprünglich vorhanden war, und die sich bei B aus H_2CaO_2 gebildet hat. Für 100 ccm Abwasser seien C ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl verbraucht. — D. 100 ccm Abwasser werden mit NaOH-Lsg. destilliert. Wenn D ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl zur Bindung erfordert wurden vom NH_3 , so giebt die Differenz (B—D) ccm die Menge des H_2CaO_2 . — E. 1 ccm Abwasser wird mit $\frac{1}{1000}$ N.-AgNO₃-Lsg. nach MOHR titriert. Für 100 ccm Abwasser verbräuche man E ccm $\frac{1}{1000}$ N.-Ag-Lsg., entspr. dem NaCl-Gehalt. — Hiernach enthalten 100 ccm Abwasser folgende Mengen:

H_2CaO_2	(B—D)	0,037 g
$CaCO_3$	(A—B)	0,050 g
NH_3	D	0,017 g
NH_4Cl		0
$CaCl_2$	(C—B + D)	0,0555 g
NaCl	[E—10(C—B + D)]	0,00585 g

E giebt die Gesamt-Cl-Menge in Form von $CaCl_2$, NaCl und NH_4Cl an. — Um zu finden, wie viel Äquivalente Kalk man verbraucht hat, um eine gewisse Menge von NH_4Cl zu zers., hat man, wenn kein NH_4Cl mehr zugegen ist, folgende Proportion:

$$(C-B + D) : C = 1 : x; x = \frac{C}{C-B + D} \text{ Äquivalente.}$$

Bei Ggw. von NH_4Cl hat man dieselbe Proportion. Durchschnittlich fand Vf. 1885 folgende Werte:

A	88,51	D	3,27
B	61,58	E	1973,75
C	147,09	C + D—B	88,78

(Z. angew. Ch. 1898. 273—74. 22/3. Charlottenburg.)

HEFELMANN.

Heinrich Bamberger, Zur Analyse des Calciumcarbids. Vf. macht darauf aufmerksam, daß man mit der von ihm angegebenen indirekten Carbidbestimmung (S. 858) leicht eine Bestimmung des Phosphor- und Schwefelwasserstoffs verbinden kann, indem man an das Chlorcalciumrohr einen Zehnkugelapp. mit Oxydationsfl. anschließt (vgl. LUNGE u. CEDERBREUTZ, Z. angew. Ch. 1897. 651; C. 97. II. 1065). Zur Bestimmung der Gasausbeute aus Carbid hält Vf. das Verf. von FUCHS und SCHIFF (Chem.-Ztg. 21. 875; C. 97. II. 1060) für sehr geeignet. Zur Ausführung desselben verwendet er den App. Fig. 90. Das Entwicklungsgefäß C steht mit der 20 l fassenden Gasometerflasche A in Verb., welche ihrerseits mit der Flasche E

durch Schlauch verbunden ist. Die Absperrfl. besteht aus mit Acetylen gesättigter konz. Kochsalzlg. (die Ölschicht, welche FUCHS und SCHIFF empfehlen, fällt fort). A trägt eine Einteilung in 0,1 l. Die durch die Gasentw. verdrängte Fl. fließt nach B. Zum Ablesen vor und nach der Entw. wird das Niveau in A und B auf

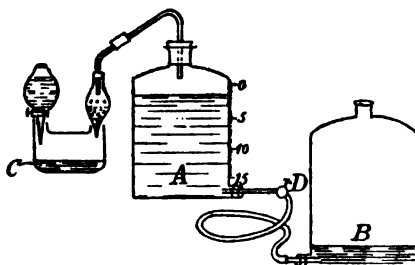


Fig. 90.

gleiche Höhe gebracht. (Z. angew. Ch. 1898. 243. 15/3. Neheim a. Ruhr. Elektrochem. Lab.)

MEYER.

William Glenn, *Probenahme von Erzen*. Der Vf. giebt eine ausführliche Beschreibung der mechanischen Arbeiten, durch die eine möglichst gute Probenahme ermöglicht wird. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 123—24. 28/2. New-York Section [21/1.*].)

BODLÄNDER.

R. M. Caven und Alfred Hill, *Die Bestimmung des Kupferoxyduls mit Hilfe von titrierter Kaliumpermanganatlösung*. Nachtrag zu J. Chem. Soc. Ind. 16. 981; C. 98. I. 476. Es läßt sich für die Filtration des Kupferoxyduls sehr gut ein Porzellantiegel mit durchbohrter Filterplatte nach HIRSCH mit Asbest als Filtermaterial anwenden. Man wäscht gut aus, digeriert Filter und Nd. einige Minuten mit gemessener überschüssiger Permanganatlg., setzt gemessene Oxals. im Überschuß hinzu und mißt letzteren mit Permanganat zurück. Die Methode ist ebenso genau und schneller auszuführen, als die gravimetrische Methode. (J. Chem. Soc. Ind. 17. 124 bis 125. 28/2. Nottingham Section [26/1.*].)

BODLÄNDER.

F. Dietze, *Zur Prüfung des Rosenöles*. Vf. macht N. RAIKOW, welcher aus seinen Unters. (S. 744) schloß, daß die vom Vf. (S. 223) vorgeschriebenen Kriterien zur Beurteilung der Echtheit des Rosenöles den Thatsachen nicht entsprechen, den Vorwurf, daß er die Verseifung mit filtriertem Öle ausgeführt hat, was Vf. nicht that. Bei gewöhnlicher Temperatur filtriert man das Stearopten aus, wodurch die Verseifungszahl natürlich beeinflusst wird. So fand Vf. in zwei Proben von:

	Unfiltriertem Öle		Bei 18° C. filtriertem Öle		Stearopten	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Säurezahl	2,1	1,7	2,3	1,7	—	1,2
Esterzahl	4,2	12,8	5,0	14,0	—	11,2
Verhältniszahl	6,3	14,5	7,3	15,7	—	12,4

Die Verhältniszahl soll nur dann berücksichtigt werden, wenn die Normal-Verseifungszahl nicht auffallend überschritten ist. Mit „Erstarrungspunkt“ bezeichnet II. 1.

Vf. ebenfalls den Beginn des Erstarrens. (Süddeutsche Apoth.-Ztg. 1898. 174; Apoth.-Ztg. 13. 212. 26/3.) HASSE.

J. Lifschütz, Zur Prüfung des gereinigten Wollfettes. Außer den schon bekannten Rkk. bildet das Einleiten von Wasserdampf in über W. geschm. Fett eine vorzügliche Probe auf ein gutes Wollfett. Während nämlich hierbei ein gut gereinigtes Fett sich klar und scharf ohne jede trübe Zwischenschicht abscheidet, bildet sich bei einem schlecht gereinigten oder zum Teil zers. Wollfett unterhalb der Fettschicht unter Aufnahme eines großen Teils des Fettes eine weiße, milchige Emulsion, welche auch nach langem Stehen sich nicht klärt. Handelt es sich um Unters. von wasserhaltigem, gereinigtem Wollfett, so kann das Einleiten von Wasserdampf unterbleiben; es genügt vielmehr, die Probe $\frac{1}{2}$ Stde. lang über W. auf dem Wasserbade zu schmelzen. — Unreine, bezw. zers. Wollfettpräparate ($\frac{1}{2}$ g) geben, mit Eg. (5 ccm) gekocht und nach dem Erkalten filtriert, mit konz. H_2SO_4 (4—5 Tropfen) eine grüne Färbung. (Pharm. Ztg. 43. 230. 30/3. Berlin.) v. SODEN.

V. Arnold, Über die Heller'sche Probe zum Nachweis des Blutfarbstoffes im Harn. Die HELLER'sche Probe beruht darauf, daß die Erdphosphate durch Zusatz von Kalilauge zum Harn und Erwärmen zur Abscheidung gelangen und dabei den Blutfarbstoff mechanisch mit sich reißen. Der Nd. erhält dadurch eine rubinrote, für den Blutfarbstoff charakteristische Färbung. Die HELLER'sche Probe beruht nicht, wie bisher angenommen wurde, auf B. von Hämatin, sondern von Hämochromogen und ermöglicht, kombiniert mit der spektroskopischen Unters., wegen des so charakteristischen Spektrums des Hämochromogens, ein schärferes Resultat, als die Probe allein es erreichen ließe. In der Verb. mit dem Spektroskop ist die Erkennung von Blutfarbstoff noch da möglich, wo die chemische Probe allein ein unsicheres Resultat ergeben hätte. In melanin- und urobilinhaltigen Harnen z. B. kann bei der HELLER'schen Probe allein auch ein rötlicher Phosphatnd. bei Abwesenheit von Blutfarbstoff erhalten werden. — Die spektroskopische Prüfung soll mit der erkalteten Probe ausgeführt werden.

Bei Unters. von blutverdächtigen Flecken verfährt man so, daß man den Fleck mit 10—50%iger Kalilauge oder einer Mischung derselben mit Harn aufnimmt und dann, wie oben angegeben, weiter verfährt. Der Harn würde in diesem Falle das zum spektroskopischen Nachweis empfohlene Schwefelammonium ersetzen. (Berl. klin. Wchschr. 35. 283—85. 28/3. Lemberg.) PROSKAUER.

L. T. Thorne und E. H. Jeffers, Notiz über die Bestimmung des Wassers im Invertzucker. Da die direkte Wasserbestimmung in Zuckern schwierig und ungenau ist, benutzt man vielfach eine indirekte Methode. Von der tausendfachen Differenz zwischen dem D. einer 10%igen Lsg. und D. des reinen W. zieht man das 0,8-fache vom Prozentgehalt der Asche ab und dividiert den Rest durch 0,386. Man erhält so den Gesamtgehalt an organischer Substanz und daraus u. aus dem Aschengehalt durch Differenz gegen 100 den Wassergehalt. Die Vf. prüften die Berechtigung dieser Schlußweise. Zur Wasserbestimmung diente der App. Fig. 91. In das dünne Rohr *a* bringt man etwas Filtrierpapier *f*, welches hülsenförmig aufgewunden ist. Das Gefäß *a* befestigt man in der Erhitzungskammer *b*, die durch den Dampf von sd. A. auf 65—70° erwärmt wird. Man verbindet das Gefäß *a* durch das weite Rohr *c* mit der Luftpumpe und läßt, während diese ein Vakuum von 60—80 mm erhält, einen Strom trockener Kohlens., der bei *d* eintritt, durch das Gefäß gehen. Nach etwa 4—5 Stunden ist das Gewicht des Filters *f* konstant. Man wägt, setzt 1—1 $\frac{1}{2}$ g des Zuckers zu, befeuchtet diesen, neutralisiert die SS. durch etwas Ammoniak u. trocknet wieder im Kohlensäurevakuum. Nach 6—10 Stdn. hat der Zucker konst. Gewicht

angenommen, wenn nur Kohlens. während der Evakuierung zutritt. Die geringste Menge Luft bewirkt, daß das Gewicht beständig abnimmt.

Es wurde nach dieser Methode der Wassergehalt in mehreren Proben Invertzucker u. Rohrzucker bestimmt. Außerdem wurde der Wassergehalt indirekt aus dem Aschengehalt u. D. der 10-prozentigen Lösung ermittelt. Von dem als Sulfatgemisch bestimmten Aschengehalt wurde $\frac{1}{100}$ abgezogen, der Rest mit 0,8 multipliziert und von 1000 (D—1) abgezogen. Die Differenz wurde bei Invertzucker durch 0,3888, bei Rohrzucker durch 0,386 dividiert. Der Quotient ergibt, vermehrt um den Aschengehalt, die gesamte Trockensubstanz. Nur wenn diese Korrekturen angebracht werden, findet eine ziemlich gute Übereinstimmung des direkt gefundenen mit dem berechneten Wassergehalt statt. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 114—16. 28/2. London Section [7/2.*].)

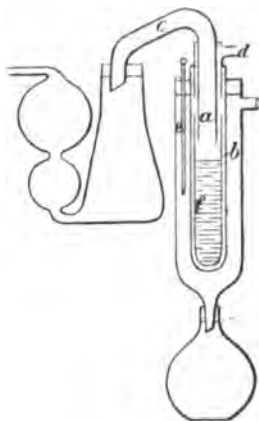


Fig. 91.

BODLÄNDER.

D. Holde, Zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für fette Öle.
 1. Jodzahlbestimmung. Bei 24-stünd. Einw. der HÜBL'schen Lag. genügt es, auf 0,2 g bei nicht trocknenden Ölen 20 ccm, bei trocknenden Ölen 25 ccm Jodlag. zu verwenden. Bei 2-stünd. Einw. der Jodlag. ist 75% Jodüberschuß erforderlich. —
 2. Verseifungszahlbestimmung. HENRIQUES' Vorschlag, mit alkoh. NaOH-Lag. zu verseifen, erweist sich als unpraktisch; es ist daher wie früher alkoh. KOH-Lag. zu verwenden. Verfasser verwendet nun im Gegensatz zu anderen Analytikern carbonathaltige KOH-Lag. u. muß dann, um den schädlichen Einfluß der CO₂ auf den Indikator Phenolphthalein zu beseitigen, die CO₂ nach der Entfärbung durch Sieden vertreiben, bis keine Rotfärbung wieder erscheint bei weiterem HCl-Zusatz, u. darauf folgendem Kochen. (Durch ordnungsmäßige Darst. von volumetr. Ätzlaugen erübrigt sich dieser Umweg vollständig. D. Ref.) Bei w. Verseifung dunkler Öle empfiehlt Vf. Alkaliblauf als Indikator (3 ccm einer 2%ig. k. konz. alkoh. Lag.). Das k. Verseifungsverf. von HENRIQUES wird günstig beurteilt, für Unters. neuer und wenig erforschter Öle wird jedoch empfohlen, dieses Verf. stets neben dem bisherigen w. Verf. anzuwenden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5. 41—43. 1/3. Charlottenburg.)

HEFELMANN.

Rob. Henriques, Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. Der Verfasser erklärt sich mit den Ausführungen HOLDE's einverstanden. Betreffs der Jodzahlbestimmung nach WALLER zeigt Vf., daß man, entgegen den von E. DIETERICH bemerkten großen Differenzen bei Leinöl (ca. 19) gegenüber HÜBL's Verf. zutreffende Werte erhält, wenn man so viel Chlf. anwendet, daß während der Versuchsdauer keine öligen Ausscheidungen aus der Jodlag. auftreten. Unter diesen Umständen ergaben sich für Leinöl nach HÜBL die Zahl 179,8, nach WALLER 180,4—180,7, also sehr naheliegende Werte. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5. 43—45. 1/3. Berlin.)

HEFELMANN.

W. Fahrion, Beiträge zur Fettanalyse. Zur Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile schütteln HÖNIG u. SPITZ (Z. angew. Ch. 1891. 565) die alkalische wss.-alkoh. Seifenlag. wiederholt mit PAe. aus und befreien das PAe.-Extrakt durch Waschen mit verd. A. von der aufgenommenen Seife. Vorteilhafter wird aber nach

Vers. Vf.'s die neutrale Seifenlag. mit PAe. extrahiert, weil einerseits die unverseifbaren Stoffe in neutralen Seifenlagg. weniger l. sind als in alkal., andererseits der PAe. von alkal. Seifen mehr aufnimmt als von neutralen. Bei Vers. mit Mineralöl von D. 0,910 wurde ein geringer Teil des Mineralöls nicht wieder gefunden, was sich einmal daraus erklärt, daß KW-stoffe durch Einw. von alkoh. Lange eine geringe Oxydation erfahren, und ein andermal dadurch daß Mineralöle <100° flüchtige Anteile enthalten. Bestehen die unverseifbaren Teile aus Alkoholen, so können größere Mengen der PAe.-Extraktion entgehen, wenn man nicht oft genug ausschüttelt. In solchen Fällen empfiehlt sich die kontinuierliche Extraktion nach HÖNIG und SPRIZ (Z. angew. Ch. 1891. 566). Auch für die schwer verseifbaren Fette genügt folgendes Verf. Vf.'s: Etwa 2 g Fett werden in einer Porzellanschale mit 10 ccm 8%ig. alkoh. NaOH-Lsg. auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren zur Trockne gebracht. Die trockne Seife wird wiederholt mit starkem A. aufgenommen, wiederum zur Trockne gebracht u. schließlich noch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt u. dadurch vollständig entwässert. Die trockene Seife wird in 70%ig. A. gel., genau neutralisiert und mit PAe. in Portionen von je 20 ccm ausgeschüttelt. Die einzelnen Auszüge werden mit 50%ig. A. gewaschen und die Waschfl. jedesmal wieder mit der Seifenlag. vereinigt. Die ersten Auszüge sind außerdem von ausgeschiedenen Neutralsalzen durch Filtrieren zu reinigen. Konstante Resultate sind auch nach diesem Verf. bei Wollfett nicht zu erzielen, wohl aber bei Thranen. Die Löslichkeit der Seifen in feuchtem oder mineralöhlhaltigem PAe. wird durch Ggw. von freiem Alkali beträchtlich erhöht. Wie Mineralöl, scheinen auch Alkohole die Löslichkeit der Seifen in PAe. zu befördern, obwohl in geringerem Grade. Hier genügt zum Waschen des PAe.-Auszugs ein einmaliges Schütteln mit 10 ccm 50—60%ig. A. Ferner ist die Absorption des PAe. durch A. zu beachten. 10 ccm 90%ig. A. absorbieren 5 ccm PAe., 10 ccm 85%ig. A. 2,5 ccm, 10 ccm 80%ig. A. 0,5 ccm PAe. Nach dem Schütteln mit 70%igem A. scheidet sich der PAe. quantitativ wieder ab. Bei Ggw. von Seifen erhöht sich indes die Löslichkeit von PAe. in A. derart, daß z. B. 10 ccm einer 10%ig. Lsg. von alkal. oder neutraler Seife in 50%ig. A. noch 1 ccm PAe. absorbieren. Dieser absorbierte PAe. hält unverseifbare Stoffe zurück.

Die Bestimmung des Unverseifbaren läßt sich sehr bequem mit der Ermittlung der Verseifungszahl kombinieren, wenn man HENRIQUES' Verf. der k. Verseifung (Z. angew. Ch. 1895. 721) einschlägt. 3—4 g Öl werden in 25 ccm PAe. gelöst, zu dieser Lsg. 25 ccm $\frac{1}{2}$ N.-alkoh. KOH- oder NaOH-Lsg. (die nicht mehr als 5% W. enthalten darf) zugefügt u. das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage neutralisiert man genau mit $\frac{1}{2}$ N.-S. und Phenolphthalein als Indikator zurück und berechnet die Verseifungszahl. Die neutrale Seifenlag. wird in einen Scheidetrichter gespült, wenn nötig noch so viel W. zugesetzt, daß dessen Gesamtmenge ca. derjenigen des A. entspricht, u. hierauf mit PAe. in Portionen von 20—30 ccm ausgeschüttelt. Die einzelnen PAe.-Auszüge werden mit je 10 ccm 50—60%igem A. gewaschen, die Waschfl. wieder mit der Seifenlag. vereinigt und das Ausschütteln so lange wiederholt, bis der PAe. beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterläßt. Es ergab sich nach diesem Verf. folgendes:

	Bindstalg	Schweinefett	Palmöl	Olivensöl	Cottonöl
Verseifungszahl	198,3	196,8	199,7	189,0	191,1
Unverseifbares, Prozente .	0,17	0,12	1,07	1,07	1,05

	Oxydiertes Cottonöl	Rüböl	Ricinusöl	Kolophonium	Harzöl
Verseifungszahl	153,9	173,8	178,6	173,9	38,5
Unverseifbares, Prozente .	26,85	1,48	0,59	3,85	80,36

Abgesehen von Harz u. Harzöl zeigte das Unverseifbare eine deutliche strahlige Krystallisation. (Blown Oil, d. h. oxydiertes Cottonöl, wird durch längeres Einblasen von Luft in erwärmtes Cottonöl dargestellt.)

Beim Wollfett erhält man nach HENRIQUES, was Vf. bestätigte, je nach der Verseifungsdauer verschiedene Verseifungszahlen; auch verschiedene Gesamtsäurezahlen von 92—101 wurden gefunden. HENRIQUES erklärt dies durch partielle Oxydation des Wollfettes. Dem widerspricht vor allem, daß Wollfett sehr wenig zur Oxydation geneigt ist u. die niedrige Jodzahl von 30 besitzt. Zur Oxydation ist bei dem fein verteilten Zustande des Wollfettes im Schafvlies ausreichende Gelegenheit, also vor der Darst. des Wollfettes. Mit LEWKOWITSCH, sowie mit DARMSTÄDTER und LISCHÜTZ nimmt Vf. vielmehr die Laktone des Wollfettes als die Ursache der steigenden Verseifungszahl mit steigender Verseifungsdauer an. Je länger die alkoh. Lauge wirkt, desto mehr Laktone gehen durch Addition von KOH oder NaOH in Salze über. Thrane sollen nach HENRIQUES (Z. angew. Ch. 1896. 223) bei der k. Verseifung konstante Zahlen geben, während Vf. schon vor fünf Jahren (Z. angew. Ch. 1893. 435) bewiesen hat, daß die Verseifungszahl der Thrane eine veränderliche Größe ist. — Sämtliche unverseifbare Teile der Fette gaben die LIEBERMANN'sche Cholesterolrk., die aus den gewöhnlichen Tierfetten jedoch sehr schwach. Gemische aus Tier- und Pflanzenfetten unterscheiden sich von reinen Tierfetten durch stärkere Cholesterolrk. des Unverseifbaren. — HENRIQUES' Verf. der k. Verseifung eignet sich zur Trennung der Fetts. durch fraktionierte Verseifung, indem man nach u. nach die alkoholische KOH-Lösung einwirken läßt und das Unverseifte wieder mit Petroleumäther ausschüttelt und wieder partiell verseift etc. (Z. angew. Ch. 1898. 267 bis 273. 22/3.)

HEFELMANN.

A. Fernau, *Über abnormale Jodzahlen von Schweinefetten*. Ein amerikanisches Schweinefett mit der äußeren Jodzahl von 68 und der inneren Jodzahl von 94 gab starke Reduktion mit BECCHI'scher Lsg. u. war verdächtig, einen Zusatz von Cottonstearin erhalten zu haben, das dieselbe innere Jodzahl wie Schweinefett zeigt. Als Vf. ein von einem verlässlichen Metzger stammendes Schweinefett mit der äußeren Jodzahl 73 und der inneren Jodzahl 94 antraf, untersuchte Vf. Filzfett und Speckfett von sieben Schweinen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
Filzfett . . .	66	65	57	52	55	57	63	} äußere Jodzahl.
Speckfett. . .	77	74	64	69	70	67	—	

Die innere Jodzahl von Filzfett I. betrug 94,5; F. des Cholesterins 146,5°. — Amerikanisches Cottonöl zeigte die äußere Jodzahl 107, die Jodzahl der Fetts. 107, der Öls. 135, der Gehalt an Phytosterin betrug 1,2%, und F. desselben 134°. — Vf. schließt aus seinen Verss. mit Recht, daß allein aus der äußeren Jodzahl von über 65 auf eine Verfälschung des Schweinefettes durch Pflanzenöle nicht geschlossen werden darf. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 12. 69. 27/2. Graz. Landesversuchsstation.)

HEFELMANN.

Richard Kissling, *Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen des Handels*. Das in Deutschland übliche Verf. der Wertbestimmung von Paraffinen durch Ermittlung von E., wie es der Verein für Mineralöl-Industrie offiziell vorschreibt, ist nach allseitiger Erfahrung nicht einwandfrei, wiewohl sich durch große

Übung und umsichtigste Durchführung der Einfluß der verschiedenen Fehlerquellen sehr verringern läßt. Vf.'s Verf. soll dagegen sowohl wegen seiner Einfachheit, wie auch der Genauigkeit der Ergebnisse weitgehenden Ansprüchen genügen, vor allem auch betreffs der Probeentnahme zu Bedenken keinen Anlaß geben. *A* (Fig. 92) ist ein Glascylinder (Becherglas mit abgesprengtem Boden) von 12 cm Höhe und 8 cm Durchmesser, *CD* eine auf der Wandung des Cylinders ruhende Holz- oder Pappscheibe, die eine zentrale Öffnung besitzt, durch die das Becherglas *B* von 5 cm Durchmesser und 8 cm Höhe so hindurchgeführt wird, daß es mit seinem Rande auf der Platte ruht. Man füllt nun in *B* 50 g des eventuell durch Dekantieren oder Filtrieren geklärten Paraffins, setzt das Becherglas durch Einhängen in ein Wasserbad kurze Zeit einer Temperatur aus, die ca. 10° höher liegt, als *E* des Paraffins, u.

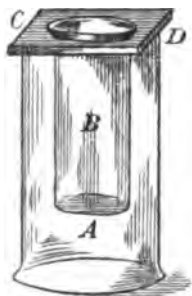


Fig. 92.

bringt es dann in den beschriebenen App. Mittels eines Stabthermometers, dessen Hg-Gefäß relativ klein ist, und dessen Skala zweckmäßig von $+20^{\circ}$ bis $+80^{\circ}$ reicht, wird dann das Paraffin so lange gerührt, bis sich in der Mitte des Bodens ein kleiner Anflug festen Paraffins zeigt. Unmittelbar danach bedeckt sich der ganze Boden des Becherglases mit einer dünnen Paraffinhaut, und im nächsten Augenblick überzieht sich auch die Oberfläche des Paraffins mit einer Haut, und die ganze bis zum kritischen Punkte völlig klar gebliebene Paraffinflüssigkeit erfüllt sich mit Flocken. Zur Erkennung des kritischen Punktes beobachtet man das Bechergläschen nicht von oben, sondern von der Seite, also durch die beiden Glaswandungen durch. Bei viermaliger Ausführung jeder Bestimmung kamen Abweichungen von mehr

als $0,1^{\circ}$ kaum vor. — Die so ermittelten Erstarrungspunkte sind um $0,5-0,8^{\circ}$ niedriger, als die nach dem Verfahren des Vereins für Mineralindustrie bestimmten, und um $0,3-0,5^{\circ}$ höher als die, welche man erhält, wenn man letzteres Verfahren anwendet, aber das Wassergefäß bedeckt hält. Das Verfahren des Verfassers eignet sich für Paraffinsorten jeder Art, für Paraffinmischungen, Ceresin, Stearin etc. Auch an Stelle des FINKENER'schen Verfahrens zur Bestimmung von *E* von festen Fetten kann Vf.'s Arbeitsweise erfolgreich benutzt werden. (Chem.-Ztg. 23. 209—10. 16/3. Bremen.)

HEFELMANN.

H. Pellet, Schnelle und exakte Bestimmung der in der Füllmasse enthaltenen Krystallmenge. Es werden nach einander die bis jetzt bekannten Verff. beschrieben. 1. Gruppe: direkte Verfahren, bei denen die Menge der Krystalle direkt bestimmt wird, indem man sie mittels Deckflüssigkeit von der anhaftenden Mutterlaug trennt. Hierher gehören die Verff. von PAYEN, DUMAS, SCHEIBLER, CASAMAJOR, das ältere Verf. von PELLET und das neuere Verf. von PELLET. — 2. Gruppe: indirekte Verfahren: dieselben beruhen auf dem Prinzip, daß man den erhaltenen Ablauf mit der ursprünglichen Füllmasse vergleicht, oder daß man zur Füllmasse SS. oder Laugen von bekanntem Titer zusetzt u. dann im Ablauf die vorhandene Alkalität oder Acidität bestimmt, woraus sich dann der Krystallgehalt der ursprünglichen Füllmasse berechnen läßt. — Hierher gehören die Verff. von SCHNEIDER und DUPOST, welche beide auf dem Vergleich des Reinheitsgrades oder des Zuckergehaltes der Füllmasse und des Ablaufes beruhen; ferner das neue Verf. von PELLET, das Verf. von VERRIUS (beruht auf dem Alkalitätsverhältnis von Füllmasse u. Ablauf), das Verf. von COTTRAIT, das Verf. von SIDERSKY (beruht auf dem Aschenverhältnis von Füllmasse und Ablauf) und ein ganz neues Verf. von TOURNEUR, welcher die Farbe

der Füllmassen- u. Ablauflag. vergleicht. — 3. Gruppe: gemischte Verfahren, bei denen man die Füllmasse mit Klärsel oder einerähnlichen Fl. anmaischt. Zur Berechnung des Resultates braucht man dann die direkte Polarisation des abgeschleuderten Prod. und des Ablaufs, bisweilen auch noch eine Wasserbestimmung in dem erhaltenen Prod. — Hierher gehören das Verf. von VIVIEN (Abdecken und Wägen des feuchten Zuckers), das Verf. von KARCZ (Abdecken mit Glycerin, Polarisation der letzteren), das Verf. von PEREPLETCHIKOW (Glycerindecke, Polarisation des abgeschleuderten Zuckers und des Ablaufes) und das Verf. von PELLET (Abgeschleudern kombiniert mit dem Verf. von COTTRAIT.)

Die Verff. werden sämtlich beschrieben. Die Verff. des Vf.'s siehe im folgenden Ref. (Z. Ver. Rübensuck.-Ind. 1898. 241—73. März.)

HAERFKE.

H. Pellet, Schnelle und exakte Bestimmung des in den Füllmassen enthaltenen Zuckers in Krystallen. Vf. beschreibt sein Verf. in drei Abschnitten: als direktes, indirektes und vermisches Verf.

Direktes Verfahren: Man wägt 200 oder besser noch 300 g Füllmasse ab, welche die richtige Durchschnittsprobe zu dem Zeitpunkt darstellt, zu welchem man den Vers. auszuführen wünscht, oder wenigstens genau zur gleichen Zeit, wo die Füllmasse zum Zentrifugieren gelangt und bei der Minimaltemperatur, bei welcher sie erkaltet ist. Man setzt 300—500 ccm wss., bei der gleichen Temperatur mit Zucker gesättigtes Klärsel hinzu, vermischt das Ganze mit einem Spatel, bis die Krystalle von ihrem Sirup richtig getrennt erscheinen, und zentrifugiert sodann in einer kleinen Laboratoriumszentrifuge, die mit einem Metallnetz versehen ist von derselben Beschaffenheit wie die im Fabrikbetrieb verwendeten. Die isolierten Krystalle wäscht man in der Zentrifuge nach einander mit dem gewöhnlichen Klärsel; mit 50 ccm einer gesättigten Zuckerlag., welche $\frac{1}{4}$ A. und $\frac{3}{4}$ W. enthält; mit 50 ccm einer solchen, welche $\frac{1}{2}$ A. und $\frac{1}{2}$ W. enthält; mit 50 ccm einer solchen, welche $\frac{3}{4}$ A. u. $\frac{1}{4}$ W. enthält; mit mit Zucker gesättigtem A. von 90—92°; mit A. von 95 bis 96°. Sodann demontiert man die Zentrifuge, wägt Trommel mit Inhalt u. hat so nach Abzug des Gewichtes der Trommel den in 200, bzw. 300 g normaler Füllmasse enthaltenen krystallisierbaren Zucker, wie er im Fabrikbetrieb erhalten werden kann, d. h. ohne die feinen Krystalle, die mit den Abläufen oder mit dem Klärsel durch die Maschen des Metallnetzes mitgerissen werden. Die in dem erhaltenen Zucker noch vorhandene Feuchtigkeit + A. schwanken zwischen 0,6 und 0,3% des Zuckers. Das Trocknen kann an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur oder auch bei erhöhter Temperatur unter Umrühren geschehen.

Indirektes Verfahren: Durch dasselbe lassen sich die im vorstehenden erhaltenen Zahlen kontrollieren, bzw. beweisen. Man braucht nur normale Füllmasse bei der entsprechenden Temperatur auf dem Sieb der Zentrifuge abzuschleudern u. den dabei ablaufenden Sirup zu sammeln. Man mischt denselben gut durch u. bestimmt den Zuckergehalt u. die Dichtigkeit, um darnach die Reinheit zu berechnen. Ebenso hat man die ursprüngliche Füllmasse analysiert und besitzt so alle Elemente, um die Ausbeute an Krystallen zu berechnen (DUPONT'sche oder H. SCHNEIDER'sche Formel). Es wird so das richtige Quantum des Zuckers erhalten, den man im Großbetriebe erhalten kann. Um aber zu erfahren, wie viel Krystalle aus der Trommel verschwinden, preßt man den Ablauf durch ein baumwollenes Tuch ab. Die Bildung der kleinen Krystalle wird im wesentlichen durch die Temperatur beeinflusst.

Vermischtes Verfahren: Bei demselben hat Vf. das Verf. von COTTRAIT mit seinem direkten Verf. kombiniert. Es wird statt irgend welchen alkoh. Klärseln direkt das Essigsäurealkoholklärsel von COTTRAIT verwendet, das je nach Bedarf in

der Art verändert wird, daß die Menge von A. verringert wird. Vf. rät, dabei wenigstens 200, besser noch 300 g Subst. abzuwägen zur Richtigstellung des Zuckergewichts und dasselbe Gewicht von Essigsäurealkoholklärsel zu nehmen (je nach der Größe der Zentrifugen). Die Zentrifuge muß emailliert sein und nicht aus Kupfer. Sobald der Sirup abgelaufen, entnimmt man davon 100 g, in welchen man die Acidität bestimmt, und berechnet dann die Menge Zuckerkrystalle genau wie bei der indirekten COTTEAU'schen Methode. Darnach fährt man fort, den in der Zentrifuge verbliebenen Zucker mit immer mehr A. enthaltendem alkoh. Klärsel auszuwaschen. (Siehe „direktes Verf.“ wie oben.) (N. Z. Rüß.-Zucker-Ind. 40. 126—30. 23/3.)
HAEFCKE.

L. Campredon, *Chemische Untersuchung der Brennstoffe*. (Rev. Chim. anal. appl. 6. 87—94; C. 98. I. 964.)
HEFFELMANN.

Richard Kissling, *Zur Prüfung der Leimsorten des Handels*. Das von C. STELLING vorgeschlagene Verf. (Chem.-Ztg. 20. 461; C. 96. II. 327) beruht auf der Bestimmung des Gehalts an Nichtleimstoffen, d. h. auf der Ermittlung der beim Eindampfen der Leimbrühe entstehenden „Zersetzungsprodukte“ des Glutins. J. FELS' Verfahren (Chem.-Ztg. 21. 56) gründet sich auf die Viskosität der Lösung des Leims. Betreffs des STELLING'schen Prinzips bemerkt Vf. zunächst, daß die als „Nichtleim“ bezeichneten Nebenbestandteile des Leims keineswegs schlechtweg als Zers.-Prodd. des Glutins anzusprechen seien, sondern zum teil bereits in der uneingedampften Leimbrühe enthalten sind, wie das Fett und andere aus dem Leimgute stammende Stoffe, zum teil, wie gewisse Füllstoffe, absichtlich der Leimbrühe zugesetzt werden. Ferner sei die Annahme, daß man durch 72% igen A. das Glutin von seinen Zers.-Prodd. trennen kann, theoretisch gar nicht begründet u. treffe thatsächlich nicht zu. Nur so viel stehe fest, daß die wertvolleren Lederleime meist viel weniger in A. l. Stoffe enthalten, als die gewöhnlichen Knochenleime. FELS' Viskositätsverf. lieferte zwar bei der Nachprüfung durch Vf. Anhaltspunkte zur Beurteilung, ist aber auch nur mit wesentlichen Einschränkungen gültig. Ein gewisser Parallelismus zwischen Viskosität und Gallertfestigkeit nach Vf.'s Verf. (Chem.-Ztg. 17. 726) ist zwar erkennbar, aber letzteres Verf. liefert wesentlich prägnantere Ergebnisse. Weiterhin ist zu beachten, daß die Viskosität der Leimlsgg. mit dem Stehen erheblich anwächst. — Die Güte eines Leims läßt sich nicht allgemein feststellen, sondern nur mit Rücksicht auf diese oder jene Verwendungsart. Hinsichtlich der Klebkraft stehen z. B. die geringwertigen Knochenleime den besten Lederleimen sehr nahe, während sich in der Gallertfestigkeit im allgemeinen große Unterschiede zwischen beiden Leimarten ergeben. Von besonderer Bedeutung ist auch der Geruch des Leims, da dieser einen Schluß auf die Neigung zum Faulen zu ziehen erlaubt. Die neuerdings hergestellten Knochenleimpulver sind in dieser Beziehung wesentlich besser als die Knochentafelleime. Für manche Verwendungsarten ist der Säuregehalt von ausschlaggebender Wichtigkeit (vgl. Vf., Chem.-Ztg. 11. 691; 16. 1316.) Der Gehalt an W., Asche u. Fett ist von minderer Bedeutung. Die besten Knochenleime sind den mittelguten Lederleimen fast ebenbürtig, nur in der Fäulnisfähigkeit finden sich Unterschiede: Kommt nur Klebfähigkeit in Frage, so genügen billige Knochenleime, kommt es dagegen auf Geruch, Gallertfestigkeit und Säurefreiheit an, so wähle man besten Lederleim. Zu widerraten ist entschieden die Verwendung von Mischleim. (Chem.-Ztg. 22. 171—72. 5/3. Bremen. Laboratorium des Verfassers.)
HEFFELMANN.

Apparate.

Th. Schloesing (Sohn), *Bestimmung der Dichte der Gase an sehr kleinen Volumen* (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 220. 476; C. 98. I. 594. 766). Der früher beschriebene App. kann als äußerst empfindliches Manometer dienen, da die Manometerflüssigkeit — Kohlensäure und Luft — sehr viel leichter ist, als die leichtesten Fll., so daß Druckunterschiede von 0,1 mm W. einen Unterschied der Gassäulen von 146 mm ergeben. — Mit Hilfe des App. wurde festgestellt, daß 100 ccm konz. Schwefelsäure D. 1,845 bei 11,3° 111 ccm, bei 30,2° 77 ccm Kohlendioxyd von 760 mm l. und 100 ccm Phosphorsäure, D. 1,733 bei 10,7° 43 und bei 30,2° 27 ccm Kohlendioxyd. Beide Fll. geben das Gas im Vakuum leicht und vollständig ab. — Durch eine Abänderung des App. ist es möglich, auch von solchen Gasen das D. zu bestimmen, die schwerer oder leichter sind, als Kohlendioxyd, von Kalilauge absorbiert werden oder nicht. Man schaltet, wie in Fig. 93, in das linke Manometerrohr zwei horizontale Schlangenhöhen S_1 und S_2 , die durch Kautschukverbb. c und g zwischen die Stücke A_1 und A_2 , und A_2 und A_3 ein- oder ausgeschaltet werden können. Man füllt A_3 u. das Schlangenhrohr S_2 mit CO_2 , das Rohr A_2 und das Schlangenhrohr S_1 mit dem zu untersuchenden Gase, A_1 u. B mit Luft. Öffnet man den Hahn F , so fällt das Kohlendioxyd aus S_2 und A_3 und steigt in Rohr B bis β . Das Stück A_3 bleibt immer mit Kohlendioxyd gefüllt; der aus S_2 verdrängte Teil des Gases wird durch das in S_1 und A_2 befindliche Gas ersetzt, wobei A_2 mit dem Gase immer gefüllt bleibt und nur aus S_1 etwas Gas verschwunden ist, wofür aus der Umgebung Luft eintritt. Es sind also die Röhren A_1 mit Luft, A_2 mit dem zu untersuchenden Gase, A_3 mit Kohlendioxyd völlig gefüllt, und nur die Höhen dieser drei Gassäulen bedingen die Höhe des Kohlendioxyds in B ; solange S_1 und S_2 genau horizontal sind, ist die Zus. der in ihnen vorhandenen Gase für das Gleichgewicht ohne Bedeutung. Die Berechnung erfolgt

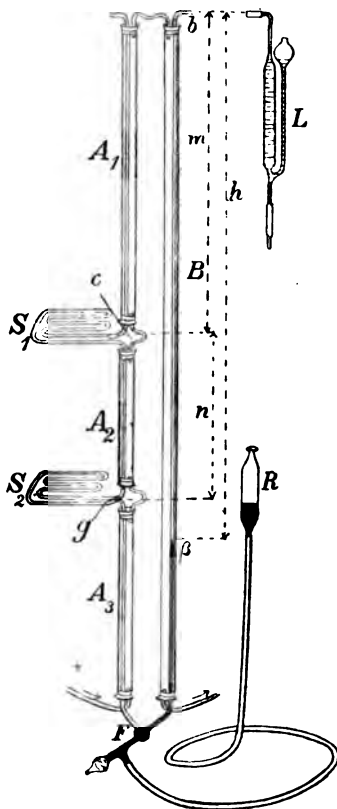


Fig. 93.

aus den Längen $b - \delta = h$, n und m . Ist d_0 das D. des zu untersuchenden Gases bezogen auf Luft = 1, δ das des Kohlendioxyds, so ist:

$$m + nd_0 + [h - (m + n)]\delta = h.$$

Es wurden mit dem App. bestimmt D. von Stickstoff, Luft, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd zu 0,966, 1,000, 1,529 und 2,25, während die wahren Werte sind: 0,967, 1,000, 1,529, 2,25—2,264. Man kann zur Messung des D. von sehr schweren Gasen statt Kohlendioxyd Schwefeldioxyd benutzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 896—99. [21/3.*])

BODLÄNDER.

M. Klar, *Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von leicht flüchtigen, hygroskopischen oder rauchenden Flüssigkeiten mittels eines neuen Wägegylinders.*



Fig. 94.

Die bekannten Übelstände, welche die Ermittlung des D. mit Hilfe der MOHR'schen Wage bei oben genannten Fl. im offenen Wägegylinders hat, werden durch das neue Wägegias (Fig. 94) fast vollkommen gehoben. Dasselbe besteht aus einem Cylinder, welcher durch einen gut eingeschliffenen Hohlstopfen verschlossen ist, in dessen oberen Teil sich eine kleine Öffnung befindet, durch welche der Thermometerkörper der MOHR'schen Wage eingeführt werden kann. Der äußere Rand des Stopfens ist gleichfalls geschliffen und dient zur Aufnahme der das ganze Wägegias luftdicht abschließenden Haube. Nach Füllung des Cylinders mit der zu untersuchenden Fl. u. Einhängen des Thermometerkörpers wird das Ganze mit der Glashaube verschlossen, bis der App. die Temperatur des Wägeraumes angenommen

hat, und dann, nach Abnahme der Haube, das D. direkt bestimmt. Bezugsquelle FR. HUGERSHOFF, Leipzig. (Pharm. Ztg. 43. 229—30. 30/3.)

v. SODEN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Giuseppe Bruni, *Feste Lösungen von Verbindungen mit offener Kette.* Zwischen zwei Verbb. mit geschlossener Kette tritt B. fester Legg. ein, wenn sie sich um zwei Wasserstoffatome unterscheiden, wie z. B. Naphtalin u. Dihydranaphtalin. Dagegen bewirken bei Verbb. mit offener Kette analoge Unterschiede, z. B. zwischen Öls. und Stearins., Butters. u. Krotons. keine B. fester Legg. Vielmehr sind hier feste Legg. bei Verbb. analoger Konstitution zu erwarten. In der That erstarrt aus Legg. von Chlf. oder Jodoform in Bromoform das letztere nicht rein, sondern es scheiden sich feste Legg. aus. Das Molekulargewicht des Chlf. wurde aus der Gefrierpunktniedrigung des Bromoforms zu 140 statt 119,4, das des Jodoforms zu 600 statt 394 gefunden. Die gefundenen Werte sind bei verschiedenen Konzentrationen der Legg. konstant. Bestimmt man nach der bekannten Methode unter Anwendung von Diphenyl als kryoskopisch normaler dritter Substanz die Konzentration der festen Legg. von Jodoform in Bromoform, so ergibt sich diese zu 0,8851 und 0,8054, wenn die Konzentration der fl. Legg. 1,972 und 2,203% ist. Das Vertheilungsverhältnis ist also 0,35—0,37. Korrigiert man mit diesem Wert die kryoskopisch gefundenen Werte, so erhält man konstant das richtige Molekulargewicht des Jodoforms 384—392 statt 394.

Ebenso scheidet sich aus einer Legg. von Äthylenjodid oder Äthylenchlorid in Äthylenbromid das letztere nicht rein aus, was daraus hervorgeht, daß das kry-

skopisch gefundene Molekulargewicht des Äthylenchlorids sich zu 121—132 statt 99, das des Äthylenjodids zu 430—443 statt 280 ergab. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma. [5] 7. 166—71. 20/3.)

BODLÄNDER.

C. Dieterici, *Zu Herrn Abegg's Kritik der Gefrierpunktsbestimmungen* (Vgl. WIEDEMANN's Ann. 64. 486; C. 98. I. 913). Der Vf. verwarft sich dagegen, die Extrapolation aus dem Gebiete n bis $0,1n$ auf unendliche Verdünnung vorgenommen zu haben. (WIEDEMANN's Ann. 64. 809—10. Hannover.)

BODLÄNDER.

Emmanuel Legrand, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumpermanganatlösungen*. Vf. bestimmt die Leitfähigkeit von Kaliumpermanganatlsgg. nach der Methode von KOHLRAUSCH unter Anwendung einer WHEATSTONE'schen Brücke mit Telephon und von Wechselstrom. Als Elektroden dienten zwei Platinscheiben von 3 cm Durchmesser und etwa 1 cm Abstand. Bei gleicher Temperatur wächst die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung. Die Leitfähigkeit wächst, wenn die Temperatur zunimmt, und zwar um so weniger rasch, je höher die Temperatur ist, so ist z. B. für eine $\frac{1}{16}$ normale Lsg. der Temperaturkoeffizient zwischen 25° u. 35° 0,021, zwischen 35° und 45° 0,014. Es werden sieben Lsgg. verschiedener Konzentration bei 25° , 35° und 45° gemessen. Für 25° findet Vf.:

Konzentration	Beobachtete Leitfähigkeit	Molekulare Leitfähigkeit
$\frac{1}{16}$ normal	0,00716	$0,1145 \cdot 10^8$
$\frac{1}{32}$ "	0,00370	0,1184
$\frac{1}{64}$ "	0,00189	0,1209
$\frac{1}{128}$ "	0,00097	0,1241
$\frac{1}{256}$ "	0,00050	0,1280
$\frac{1}{512}$ "	0,00024	0,1228
$\frac{1}{1024}$ "	0,00012	0,1228

Für die $\frac{1}{16}$ normale Lsg. sind die Werte bei verschiedenen Temperaturen:

Temperatur	Beobachtete Leitfähigkeit	Molekulare Leitfähigkeit
25°	0,00716	$0,1145 \cdot 10^8$
35°	0,00869	0,1390
45°	0,00992	0,1587

(C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1025—27. [4/4.*].)

POSNER.

Thomas Bayley, *Das cyklische Gesetz der Elemente*. Der Vf. bespricht die Zusammenhänge in der Kurve der Atomgewichte und Atomvolumen und sucht einfache Beziehungen zwischen den Atomgewichten gewisser Elemente festzustellen. Den Spekulationen legt der Vf. die Anschauungen von CROOKES über die Entstehung der Elemente aus einer Ursubstanz zu Grunde. Ob er als solche vielleicht das fabelhafte „Argentaurum“ auffasst, dem er einen Platz in seinem System anweist, kann aus dem Text der Abhandlung nicht erkannt werden. (Chem. News 77. 157—60. 7/4.)

BODLÄNDER.

Adolf Heydweiller, *Über Schmelzpunkterhöhung durch Druck und den kontinuierlichen Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand*. Nach den Angaben von DAMIEN (C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 785; C. 91. I. 953) und DEMERLIAC (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1117. 124. 75) soll der F. mit dem Druck nicht

beständig, sondern nur bis zu einem gewissen Maximum zunehmen, das nicht sehr hoch über dem normalen F. liegt. Verss. des Vf.'s an *p-Toluidin*, *Menthol*, *o-Nitrophenol*, *α-Naphtylamin*, *Diphenylamin*, *α-Nitronaphtalin*, *Palmitinsäure* und *Stearinsäure*, von denen einige auch von DAMIEN untersucht wurden, ergaben eine kontinuierliche Zunahme des F. mit dem Druck. Die grössten Schmelzpunkterhöhungen von 70° wurden beim Diphenylamin beobachtet unter einem Druck von ca. 3500 Atmosphären. Der Druck wurde dadurch erzeugt, daß die in starkwandigen Kapillaren eingeschlossenen Stoffe zum Teil geschm. wurden, wobei die Ausdehnung beim Schmelzen den Druck hervorrief. Nur das Springen der Kapillaren setzte der Steigerung des F. eine Grenze. — Eine Andeutung eines fest-flüssigen kritischen Zustandes ergab sich in Versuchen an Menthol. Menthol erstarrt in einer wasserhellen labilen und einer milchigen stabilen Modifikation. Beide sind doppelbrechend. In Kapillaren tritt oft zwischen der wasserhellen Modifikation und dem fl. Menthol ein kontinuierlicher Übergang von hell zu dunkel zwischen gekreuzten Nikols ein. Die doppelbrechende feste Form ist also von der Fl. nicht durch eine scharfe Grenze getrennt. Etwas Analoges beobachtet man bei Röhren, die zur Hälfte mit fl. Kohlen. gefüllt sind u. unten in Eis, oben in W. von 40–50° sich befinden. Es verschwindet dabei die Grenze zwischen Fl. u. Gas. (WIEDEMANN's Ann. 64. 725–34. Breslau.)

BODLÄNDER

Daniel Berthelot, *Über die genaue Bestimmung der Molekulargewichte der Gase aus ihren Dichten und ihren Abweichungen von dem Mariotte'schen Gesetz.* Das Molekulargewicht eines Gases würde sich nur dann genau aus seiner Dichte ergeben, wenn die Gase unter allen Bedingungen den Gesetzen von MARIOTTE u. von GAY-LUSSAC folgen würden. Würden diese Gesetze genau gelten, so würde das Molekularvolum aller Gase gleich sein. Das ist aber nur bei sehr geringen Drucken der Fall. Man kann aber das Molekularvolum bei sehr kleinen Drucken aus der Kompressibilität des Gases berechnen, und somit aus der Dichte bei 0° und der Kompressibilität das Molekulargewicht des Gases. Sind p und v Druck und Volum des Gases bei unendlich kleinem, p_0 und v_0 bei atmosphärischem Druck, so ist die Kompressibilität:

$$E = \frac{p_0 v_0}{p v} - 1 = a(p - p_0).$$

Nach den Verss. von REGNAULT und AMAGAT ist a zwischen 0 und 6 Atmosphären für jedes Gas konstant. Ist v für alle Gase gleich groß, so ergibt sich für zwei verschiedene Gase bei Atmosphärendruck:

$$v_0 = v \frac{p}{p_0} [1 + a(p - p_0)] = v \frac{p}{p_0} (1 + a p - a p_0)$$

$$v'_0 = v \frac{p}{p_0} [1 + a'(p - p_0)] = v \frac{p}{p_0} (1 + a' p - a' p_0)$$

Ist p unendlich klein, so ergibt sich:

$$\frac{v_0}{v'_0} = \frac{1 - a p_0}{1 - a' p_0}.$$

Bezieht man a und a' auf p_0 = eine Atmosphäre, so erhält man:

$$\frac{v_0}{v'_0} = \frac{1 - a}{1 - a'}.$$

Die Molekularvolumen der verschiedenen Gase bei Atmosphärendruck sind demnach proportional den Werten $1 - a$, $1 - a'$, $1 - a''$ etc., und wenn ihre Dichten bei Atmosphärendruck d , d' , d'' etc. sind, so sind ihre Molekulargewichte $(1 - a)d$, $(1 - a')d'$.

($1-a''$) a'' etc. Aus den von REGNAULT u. neuerdings von LEDUC bestimmten Werten von a , a' , a'' erhält man somit die Molekulargewichte. In der folgenden Tabelle sind a die bei 0° erhaltenen Werte, $v_m = 1-a$, die Molekularvolumen bei 0° und Atmosphärendruck, d die auf Sauerstoff als Einheit bezogenen Dichten unter diesen Bedingungen, nach RAYLEIGH u. LEDUC, M die auf O₂ = 32 bezogenen und nach der Gleichung:

$$M = \frac{1-a}{1-a_1} \times d \times 32$$

berechneten Molekulargewichte, wo a_1 sich auf Sauerstoff bezieht. μ sind die aus den Molekulargewichten berechneten Atomgewichte.

	H	N	CO	O
a	-0,00046	+0,00038	+0,00046	+0,00076
v_m	1,00046	0,99962	0,99954	0,99924
d	0,062865	0,87508	0,87495	1
M	2,01472	28,0132	28,0068	32
μ	1,0074	14,007	12,007	16

(C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 954—56. [28/3.*])

BODLÄNDER.

A. Fock, *Über die Molekulargewichtsbestimmung fester Körper*. (Eine Erwiderung an Herrn ISIDOR TRAUBE.) Vf. ist der Ansicht, daß sich die TRAUBE'sche Methode der Molekulargewichtsbestimmung nicht von dem fl. und Lösungszustand auf den festen (krystallisierten) Zustand übertragen lasse, und hält die TRAUBE'sche Beweisführung für die Gültigkeit der Übertragung für anfechtbar. Vf. stimmt OSTWALD bei, daß auch für den fl. Zustand von einer TRAUBE'schen Methode der Molekulargewichtsbestimmung nicht die Rede sein kann, u. ergänzt, resp. berichtigt zum Schluß in einigen Punkten die Angaben TRAUBE's über die betreffenden Arbeiten anderer Forscher. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 506—8. 28/3. [5/3.])

ROTH.

Anorganische Chemie.

Daniel Berthelot, *Vergleichung der aus physikalischen Daten abgeleiteten Atomgewichtswerte für Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff mit den aus der chemischen Analyse abgeleiteten Werten*. Vf. hat in einer früheren Arbeit aus zwei sehr exakt bestimmten physikalischen Daten, nämlich der Dichte und der Kompressibilität, die Atomgewichte von Wasserstoff, Stickstoff u. Kohlenstoff, bezogen auf O = 16 zu

$$H = 1,0074 \quad N = 14,007 \quad C = 12,007 \text{ (aus CO)}$$

berechnet. Diese Werte stimmen mit den zahlreichen, auf chemischem Wege erhaltenen Zahlen gut überein. Die Atomgewichte des Wasserstoffes u. Kohlenstoffes sind hierbei aus der Synthese von Wasser und Kohlenst. bestimmt. Vf. stellt die von verschiedenen Forschern erhaltenen Zahlen zusammen, die untereinander gut übereinstimmen. Anders ist es beim Stickstoff, dessen Atomgewicht sich chemisch nur durch kompliziertere Methoden ermitteln läßt. Hier verdient die physikalische Methode unbedingt den Vorzug. Aus den für H, N, CO und O gefundenem Molekularvolumen leitet Vf. noch den Schluß ab, daß das Molekularvolumen eines Gases, das genau dem MARIOTTE'schen Gesetz folgt, gleich 1 ist, dagegen höher oder niedriger, wenn das Gas weniger oder mehr kompressibel ist, als dies Gesetz verlangt.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1030—33. [4/4.*])

POSNER.

William Ramsay, *Das Helium*. (Vgl. C. 97. I. 617; II. 14; 98. I. 429. 707.) Vf. bespricht in einer ausführlichen Monographie zunächst eingehend die Entdeckung des Heliums, die Quellen seines Vorkommens, weist darauf hin, daß fast alle Mineralien, die Helium liefern, Uran, Yttrium, Thorium oder ein Gemisch dieser drei Metalle enthalten, berichtet über die Bereitung und Darst. dieses Elementes, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, die verschiedenen Hypothesen über seine Natur. Vf. stellt die Verss. zusammen, die gemacht, um das Helium mit anderen Elementen in Verb. zu bringen, und läßt zum Schlufs allgemeine Bemerkungen über das Helium und Argon folgen. Nimmt man das Atomgewicht des Heliums zu etwa 4, das des Argons zu etwa 40 an, so entspricht ihre Differenz 36 der zwischen den äußersten Gliedern folgender Reihe:

Mangan—Fluor . . . 36	Titän—Kohlenstoff . 36,1	Kalium—Lithium . . 32,1
Chrom—Sauerstoff . 36,3	Scandium—Bor . . . 33,1	Argon—Helium . . . 36.
Vanadin—Stickstoff. 37,4	Calcium—Glucinium 31	

Zwischen dem Helium und Argon muß sich ein bisher noch unbekanntes Element finden, doch waren Verss., es zu gewinnen, ergebnislos. (Ann. Chim. Phys. [7] 13. 433—80. April.) ROTH.

A. Mouneyrat, *Chlorierungen von Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. Werden 300 g CS₂ und 5 g AlCl₃ zum Kochen erhitzt, und wird nach dem Abkühlen unter Kühlen mit W. ein Chlorstrom eingeleitet, so wird das Cl vollkommen absorbiert, und es entsteht CCl₄ u. S₂Cl₂, Kp. 135°. — Bei der Einw. von Br auf CS₂ in Ggw. von AlCl₃ oder AlBr₃ bildet sich CBr₄. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 262—63. 5/4.) HESSE.

Léon Franck, *Studien über Aluminium als Reduktionsmittel*. Vf. macht zunächst einige statistische Angaben über Produktion, Ein- u. Ausfuhr von Aluminium. Hieraus sei erwähnt, daß die Totalproduktion im Jahre 1896 1 738 900 kg betrug, wovon auf die Schweiz 650 000, auf Frankreich 500 000 und auf die Vereinigten Staaten 588 900 kg kommen. Deutschland importierte 1896 591 500 kg. Der Preis des Aluminiums, welcher im Jahre 1855 pro Kilogramm 1000 Mark, 1856 300 Mark betrug, ist im Jahre 1896 bis auf 2,60 Mark gesunken.

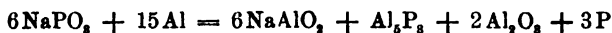
Es folgen einige Analysen von Aluminium in Pulverform.

Methode	Eisen. Prozente	Silicium. Prozente	Aluminium. Prozente
PLAGGE	0,3423	0,7858	98,8709
PLAGGE	0,3450	0,7800	98,875
ROSSEL	0,3420	0,8018	98,8562
ROSSEL	0,3424	0,8041	98,8533

I. Einw. von Aluminium auf Phosphorverb. A. Phosphoraluminiumverb. Bei der Einw. von Aluminiumpulver auf schmelzendes Natriummetaphosphat verflüchtigt sich Phosphor (ROSSEL). Im Rückstand ist eine Verb. von Phosphor u. Aluminium enthalten. Zu einem *Phosphoraluminium* von der konstanten Zus. Al₂P₃ gelangt man durch Überleiten von Phosphordampf im Wasserstoffstrome über glühendes Aluminium. Die Verb. ist ein schwarzgraues Pulver, welches in Berührung mit Luft PH₃ entwickelt und eine grauweiße M. zurückläßt. W. bildet Thonerdehydrat und einen braunschwarzen Rückstand, SS. u. Laugen lösen unter Entw. von PH₃. Die zur Analyse angewendete Methode beruht auf der Oxydation des bei der Einw. von verd. H₂SO₄ sich entwickelnden PH₃ mit Brom-Salzsäure. — Ein anderes Phos-

phoraluminium, Al_3P_2 , wird durch Erhitzen einer innigen Mischung von rotem Phosphor und Aluminiumpulver im Wasserstoffstrome erhalten. Die Eigenschaften sind sehr ähnlich denen der Verb. Al_3P_7 . — Beim Erhitzen von Aluminium u. Phosphor unter Druck explodierten die Röhren stets, so daß nur in einem Falle die B. einer in blauen Nadeln krystallisierenden Phosphor-Aluminiumverb. konstatiert werden konnte. Im elektrischen Ofen wurden schließlic noch zwei Verb. von metallischem Aussehen erhalten: Al_3P und $2(\text{AlP})$.

B. Neue Methode zur Darstellung von Phosphor. Vf. giebt eine historische Darst. der Entdeckung u. der verschiedenen Gewinnungsarten des Phosphors, welche mit einer eingehenderen Beschreibung des noch jetzt gültigen Verfahrens von NICOLAS-PELLETIER, schließt, um sich dann der von ROSSEL und dem Vf. studierten Phosphordarst. aus Aluminium u. Phosphaten zuzuwenden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 52; DRP. 71 259; C. 94. I. 407.) Es wurde zunächst durch quantitative Verss. festgestellt, daß die Einw. von Aluminium auf Natriummetaphosphat im Wasserstoffstrom bei der Temperatur der Gebläseflamme sich nach der Gleichung:



vollzieht. Durch Zusatz von Kieselsäure gelingt es, die Gesamtmenge des Phosphors abzudestillieren:

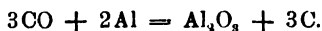


Auf Calciumphosphate wirkt Aluminiumpulver bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur der hellen Rotglut unter lebhafter Glüherscheinung und glänzender Lichtausstrahlung äußerst energisch ein. Es destilliert dabei Phosphor ab, während Phosphorcalcium und Phosphoraluminium im Rückstande bleiben. Diese Rk., bei welcher gebrannte Knochenasche verwendet wurde, vollzieht sich bei weit niedrigerer Temperatur, als die von WÖHLER empfohlene Reduktion mit Kohle. Am leichtesten wirkt Aluminium auf Calciummetaphosphat ein, doch darf letzteres nicht in der Form von geglühtem Superphosphat angewendet werden, da der Gipsgehalt desselben zu explosiv verlaufenden Nebenrkk. Veranlassung giebt. Die Knochenasche muß vielmehr von vornherein nicht mit Schwefels., sondern mit Salzs. aufgeschlossen u. das erhaltene Prod. $[\text{CaCl}_2 + \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2]$ zu Metaphosphat geglüht werden. Die so erhaltene M. läßt, mit Aluminiumpulver und Kieselguhr gemischt bei Rotglut allen Phosphor abdestillieren. — Vf. beschreibt zum Schluß eine Versuchsanordnung zur Demonstration der Phosphorbildung für Vorlesungszwecke.

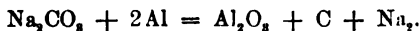
II. Einwirkung von Aluminium auf Kohlenstoffverbindungen. Kohlenstoffaluminium. Wenn man über bis zur Rotglut erhitztes Aluminium CO_2 leitet, so geht unter lebhaftem Erglimmen der M. folgende Rk. vor sich:



Analog wirkt Kohlenoxyd:



In beiden Fällen bildet sich etwas Kohlenstoffaluminium. — Es wurden fernerhin Lithium-, Natrium-, und Kaliumcarbonat der Einw. von Al unterworfen. Die Reduktion geht am energischsten beim Li-, weniger energisch beim K-, am schwächsten beim Na-Salz vor sich. In allen den Fällen bildet sich bei Rotglut unter Feuererscheinung das Alkalimetall, welches zum Teil verbrennt, außerdem entsteht Al_2O_3 und C und etwas Aluminiumcarbid:



Analog werden die Erdalkalicarbonate zersetzt.

Vf. gelang es nicht, reines Aluminiumcarbid durch Erhitzen von Aluminium und Kohlenstoff zu gewinnen; inzwischen hat MOISSAN krystallisiertes Aluminiumcarbid Al_4C_3 mit Hilfe des elektrischen Ofens dargestellt (C. r. d. l'Acad. des sciences 119. 16; C. 94. II. 268) und GUNTZ und MASSON fanden, daß die Ggw. von Aluminiumjodid die Reduktion der Kohlensäure oder Kohlenoxyd durch Aluminium wesentlich fördert, wobei ebenfalls MOISSAN's Carbid entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 187; C. 97. I. 454.) Vf. konnte letztere Beobachtung bestätigen.

III. Einwirkung von Aluminium auf Oxyde, Sulfate und Chloride und Natriumbioxyd. Von diesen Unterss. sei nur erwähnt, daß die Oxyde von Cu, Ag, Be, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, B, Si, Pb, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Mo durch Aluminium mehr oder weniger leicht zu Metall reduziert werden unter gleichzeitiger B. von Al_2O_3 und Metalllegierungen; von Sulfaten wurden BaSO_4 , CaSO_4 , u. MgSO_4 untersucht. Die Rk. ist hier schon bei niedriger Temperatur eine außerordentlich heftige u. von starker Detonation begleitet. Es bildet sich Schwefel und Sulfide. — KCl , NaCl , BaCl_2 , CaCl_2 werden ebenfalls leicht reduziert. Alle diese Rkk. sollen noch genauer durchgearbeitet werden. — Natriumsuperoxyd wird von Aluminium bei Rotglut unter heftigster Detonation zers., betrachtet man eine Mischung von Na_2O_2 und Aluminiumpulver mit W., so tritt eine spontane Verbrennung unter blendender Lichterscheinung ein. (Chem.-Ztg. 22. 236—45. 26/3.) MEYER.

Eug. Demarçay, *Über das Spektrum und die Natur des Neodyms*. Nach verschiedenen früheren Angaben soll aus dem Spektrum des Neodyms und Praseodyms die Existenz mehrerer einfacher Körper in diesen Elementen hervorgehen. Vf. stellt durch sehr sorgfältige Reinigung ein Neodympräp. dar, das dem Spektrum nach völlig frei von Praseodym und Samarium ist. Das Nitrat desselben wurde wiederum in zwanzig Fraktionen geteilt, die sämtlich absolut identische Spektren gaben. Hieraus schließt Vf., daß das Neodym thatsächlich ein einfacher Körper und nicht ein Gemenge von Elementen sei. Das erhaltene Spektrum weicht von dem von ACER VON WELSBACH angegebenen ab, vielleicht weil das von letzterem verwendete Material Samarium enthielt. Das Spektrum ändert sich bedeutend in einigen Banden mit der Natur der S., an welche das Neodym gebunden ist. Es ist daher nötig, bei Angaben von Absorptionsspektren genau die Zus. der Lsg. und die Dicke der Schicht mitzuteilen. Im Original findet sich die genaue Beschreibung der zahlreichen beobachteten Banden des Neodymspektrums. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1036 bis 1041. [4/4*].) POSNER.

R. Schneider, *Nachträgliche Notiz über das Natriumsulfochromit*. In der betr. Arbeit des Vf. (J. pr. Chem. [2] 56. 401; C. 98. I. 367) ist nachzutragen, daß ein amorphes Natriumsulfochromit u. dessen Umsetzbarkeit mit Schwermetallsalzen schon GRÖGER (Wien. Akad. 83. 749) entdeckt hat. (J. pr. Chem. [2] 57. 208. 17/3 [Febr.] Berlin.) RASSOW

Ch.-Ed. Guillaume, *Untersuchungen über das Nickel und seine Legierungen*. Die Unterss. des Vf.'s wurden im Auftrage des „Comité international de poids et mesures“ angestellt, um Verbesserungen in der Herstellung von Normalmetallen zweiter Ordnung für meteorologische Zwecke aufzufinden. Eine Reihe von Versuchen führten Vf. zu einem eingehenden Studium des Nickels, welches als Material für den gedachten Zweck besonders geeignet erschien. Die Unterss. beziehen sich auf die physikalischen Eigenschaften von Reinnickel, Nickelbronze und Nickelstahl (Arch. sc. phys. Genève 5. [4.] 255—80. 15/3.) MEYER.

Organische Chemie.

G. Denigès, *Verbindung, welche durch Einwirkung von Quecksilbernitrat auf Trimethylcarbinol erhalten wird.* 20 g Quecksilberoxyd werden mit 100 ccm H₂O u. 40 ccm reiner HNO₃ versetzt, zur Lsg. 400 ccm H₂O gegeben und die filtrierte Lsg. mit 2 ccm Trimethylcarbinol einige Min. gekocht u. dann in 2—3 l w. W. gegossen.

Die ausgefallte Verb. ist das *Dimethyläthylenmercurosomercurinitrat*, $C_4H_8 \begin{smallmatrix} HgNO_3 \\ Hg_2NO_3 \end{smallmatrix}$, welches durch Erhitzen und durch Stofs explodiert, mit HCl behandelt reichliche Mengen *as-Dimethyläthylen* entwickelt unter B. von HgCl₂ und Hg₂Cl₂, von kaust. Alkalien in der Kälte nicht angegriffen wird, nach kurzem Kochen aber ein Gemenge von Quecksilberoxyd u. -oxydul giebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1043—45. [4/4.*].) HESSE.

A. C. Geitel, *Über die Zersetzung der Triglyceride durch verdünnte Säuren.* (Vgl. J. pr. Chem. 55. 429; C. 97. II. 475.) Die Berechnung der Gesamtkonzentrationsänderung bei dem gleichzeitigen Zerfall der *Tri-, Di- und Monoglyceride* ergab noch keine befriedigende Lsg.; wohl aber lassen sich, wenn die Verseifungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ester experimentell festgestellt sind, ihre Konzentrationsabnahmen und damit der relative Verlauf der Rkk. ermitteln und Schlüsse auf die Mengen der gebildeten intermediären Prodd. ziehen. Da die vom Vf. ermittelten Gleichungen auch ganz allgemein gelten für alle bimolekular vollständig mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufenden Rkk., welche zur B. oder Zers. von Triderivaten führen, so ist man durch ihre Anwendung in der Lage, bei derartigen Prozessen die Rk. in dem Augenblick zu unterbrechen, in dem das Maximum des gewünschten Prod. gebildet ist, oder auch die Mengen der Ingredienzien so zu bemessen, daß nach Ablauf der Rk. dieses Maximum erreicht ist.

Die vom Vf. (J. pr. Chem. 55. 417; C. 97. II. 474) angegebenen Löslichkeiten der *Acetine* in A. und Bzl. beziehen sich alle auf die Ggw. von W.; die Trennungsmethoden beruhen nicht auf der verschiedenen Löslichkeit der Acetine, sondern auf den verschiedenen Verteilungskoeffizienten zwischen Ä. — W. und Bzl. — W.

Vf. hat die *Verseifungsgeschwindigkeiten der Acetine* bei 25° und bei 40° bestimmt. Es ergibt sich, trotz einigen Unregelmäßigkeiten deutlich das Verhältnis von Tri- : Di- : Monoacetin wie 3 : 2 : 1; eine Bestätigung der Regel, daß die Ester verschiedener AA. mit derselben S. sich gleich schnell verseifen, da ja die Konzentration der Acetylgruppen in den drei Acetinen auch gleich 3 : 2 : 1 ist. Aus den gewonnenen Werten hat Vf. dann die jeweiligen Konzentrationen des Di- und des Monoglycerides und des gebundenen Glycerins berechnet, und giebt eine graphische Darst. der Konzentrationsänderungen. Vermittels dieser kann man, wenn ein teilweise gespaltenes Triglycerid vorliegt, u. man im stande ist, eins der Spaltungsprodd. quantitativ zu bestimmen, die Mengen aller anderen berechnen. Andererseits kann aus dem Verhältnis von Ätherzahl: Verseifungszahl (HÜBL) die Menge der freien Fettss. und somit aller Spaltungsprodd. berechnet werden.

Vf. diskutiert die Komplikationen, die dadurch eintreten, daß bei der *Verseifung der Fette* die Ingredienzien sich nicht mischen (vgl. dazu LÖWENHERZ, Z. physik. Ch. 15. 389; C. 95. I. 253). Er kommt zu dem Resultate, daß die Verseifung nicht nur im W., sondern bei der bekannten Aufnahme von W. durch Fette auch in diesen selbst stattfindet. In Übereinstimmung hiermit steht, daß die Verseifung der Fette nicht proportional der Zeit verläuft. Vf. bestreitet die Gültigkeit der Betrachtungen von OSTWALD (Lehrb. der allg. Chemie 2. 281) über derartige Vorgänge in heterogenen Gebilden, wenigstens für das System Fett—W.

Vf. wird die aus dem Verhältnis Ätherzahl : Verseifungszahl umgerechneten Werte für das Molekulargewicht der Fettsä., die freien Fettsä. und das Glycerin bei Verseifungsprozessen auf einwandfreien Wegen kontrollieren. (J. pr. Chem. [2] 57. 113—31. 17/3. Gonda.)

RASSOW.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf wasserfreies Chloral*. Zu 882 g Chloral, welche in einem Kolben mit Eisw. abgekühlt werden, werden in kleinen Portionen unter Umrühren 167 g fein gepulvertes, trockenes AlCl_3 gegeben. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad findet HCl -Entw. statt. Durch Zusatz von Eisw. wird ein schweres, bräunliches Öl ausgefällt, welches aus unangegriffenem Chloral, geringen Mengen Äthylenperchlorid, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ und aus beträchtlichen Mengen Pentachloräthan, $\text{CCl}_3\cdot\text{CHCl}_3$, besteht. Es ist bei der Rk. also nach der Gleichung:



zuerst *Pentachloräthan* entstanden, welches dann bei Ggw. von überschüssigem AlCl_3 , den früheren Darlegungen (S. 883) entsprechend, in $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ verwandelt wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 260—61. 5/4.)

HESSE.

J. Seidel, *Über Jodsubstitutionsprodukte einiger aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren*. I. Aus Saligenin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}^*\text{H}_2\text{OH}\cdot\text{O}^*\text{H}$, entsteht durch Jod und HgO in wäss. alkoh. Lsg. immer *Monojodsaligenin* (F. 138°) und *Dijodsaligenin* (F. 106°) zugleich; Trennung auf Grund der verschiedenen Acidität durch warme Sodalsg.; Krystallisation aus W.

II. *Salicylaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}^*\text{HO}\cdot\text{O}^*\text{H}$, liefert nach derselben Methode *Dijodsalicylaldehyd* (F. 108°), neben wenig *Monojodsalicylaldehyd*, der nicht vom ersteren frei gewonnen wurde. Trennung durch Lg. und PAe. — *Derivate des Dijodsalicylaldehyds*: a. *Phenylhydrazon*, gelbe Nadeln aus Eg.; F. 167,5°. b. *Hydrazon* (1 Mol. Hydrazin mit 2 Mol. Aldehyd); kleine, gelbe Körnchen aus Bzl.; verkohlt ohne F. bei 200°. c. *Oxim*, kleine, weisse Nadeln aus A.; Zers. ohne F. bei 210°. d. u. e. Kondensationsprodd. mit *Anilin* und *p-Toluidin*, gelbe bis orange Nadeln aus Alkohol; F. beider 147,5°.

II. *p-Oxybenzaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}^*\text{HO}\cdot\text{O}^*\text{H}$, giebt nach derselben Methode fast nur *Dijod-p-oxybenzaldehyd*, weisse Nadeln; F. unter Zers. über 190°. — *Derivate des Dijod-p-oxybenzaldehyds*: a. *Oxim*, kleine, weisse Nadeln aus A.; F. unter Zers. 210°. b. *Phenylhydrazon*, gelbe Nadeln aus Eg.; F. 159°. c. *Anilid*, dunkelvioletten Tafeln aus A.; F. 166°. d. *p-Toluidid*, stahlblaue Blättchen aus A.; F. 190°. e. *p-Nitroanilid*, rotes krystallinisches Pulver aus Bzl.; F. 210° unter Zers. f. o-Nitroanilin giebt kein Kondensationsprod.

IV. *Anisaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}^*\text{H}\cdot\text{O}\cdot\text{O}^*\text{CH}_3$, liefert beim Erhitzen mit Jod und Jods. neben viel Jodaniss. *Monojodanisaldehyd*, derbe Nadeln; F. 107—108°.

V. *Cumarin*, $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{matrix}$, reagiert nicht mit Jod und HgO , wohl aber

mit Jod und Alkali oder mit Jod u. Jods. unter Druck. Die Prodd. werden weiter untersucht. (J. pr. Chem. [2] 57. 204—6. 17/3. Org. Lab. der Techn. Hochschule Dresden.)

RASSOW.

C. O. Harz, *Über Jodstärke*. Drei u. Mikr. verschieden dick erscheinende Stärkearten wurden teils im Rohzustande, teils verkleistert auf ihr Absorptionsvermögen für Jod untersucht. 2 g der wasserhaltigen Stärke wurden mit W. geschüttelt, dann mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlsg. u. mit 20 g krystallisiertem MgSO_4 versetzt, darauf auf 500 ccm aufgefüllt und 24 Stdn. stehen gelassen. Nach dem Absitzen wurde in einem aliquoten Teil der klaren Fl. das noch vorhandene überschüssige Jod durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -N.-Natriumthiosulfat unter Zusatz von etwas l. Stärke als Indikator zurück-

titriert. Auf wasserfreie Stärke berechnet, wurden von den verschiedenen Stärkearten folgende Prozente Jod im Mittel aufgenommen: 1. Reisstärke, im Rohzustande 6,44, verkleistert 17,61%. — 2. Kartoffelstärke, im Rohzustande 6,73, verkleistert 20,86%. — 3. Weizenstärke, im Rohzustande 7,62, verkleistert 20,72%. — 4. LINTNER's lösliche Kartoffelstärke, geformt 17,03, gelöst 21,55%. PAYEN gab für seine Jodstärke die Formel $(C_6H_{10}O_5)_{10}J$ an. Für diese würden 7,2% Jod erforderlich sein, also annähernd die für die Rohstärkearten gefundene Mittelzahl, während die Formel von MYLIUS, $4[(C_6H_{10}O_5)_4J] + HJ$, 19,6% Jod verlangt. Die LINTNER'sche Stärke wird vielleicht eine dritte Jodverb., bezw. Jodstärkelag. darstellen. (Alkohol 1898. 116; Chem.-Ztg. Repertorium 22. 86.)
HAEFCKE.

Oechsner de Coninck, *Einwirkung oxydierender Mittel auf stickstoffhaltige Verbindungen*. Vf. setzt seine Verss. über die Einw. von alkal. Hypochloritlsgg. auf Stickstoffverb. fort. Hydroxylaminchlorhydrat wird unter B. von N bei Einw. von Ca-, Na-, K-Hypochlorit zers. — Methylaminchlorhydrat giebt in der Kälte wenig, beim Erwärmen reichlich N. — Äthylaminchlorhydrat und Diäthylaminchlorhydrat werden erst bei höherer Temperatur von NaOCl zers. — Aldehydammoniak giebt mit Alkalihypochloriten in der Kälte zuerst wenig N, bei höherer Temperatur entwickelt sich CH_4 , zuletzt entsteht Aldehydin. — Acetaldoxim wird in der Kälte und in der Wärme von alkal. Hypochloriten leicht zers. — Äthylendiamin, Piperazin u. Propylamin geben ziemlich wenig N. Die Phenylendiaminchlorhydrate werden auch nur partiell zers. Die Temperaturen u. die Zersetzungsschnelligkeit sind aber verschieden. Die p-Verb. ist sehr beständig, die o- u. m-Verb. weniger. Guanidincarbonat wird von Hypochloriten sofort zers. — Hydrazin entwickelt in der Kälte reichlich N. Ähnliche Resultate werden mit Arsens. erhalten. Bei der Einw. von AsO_4H_3 auf Phenylhydraxin und Methylphenylhydraxin bildet sich Phenol. — Cyansäure und Cyanursäure werden sofort zers. — Alkaloide geben mit Hypochloriten keinen N. Antipyrin dagegen entwickelt N. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1042—43. [4/4.])
HESSE.

K. Radziewanowski und J. Schramm, *Über den Einfluss des Lichtes auf die chemische Substitution*. Zur Forts. früherer Verss. des einen der Vff., wurde die Einw. von Cl auf Xylol, Mesitylen und Äthylbenzol im Sonnenlicht unter Verwendung des früher (96. I. 1043) beschriebenen App. studiert. o-Xylol: Bei Einw. von 1 Mol. Cl auf 1 Mol. o-Xylol im Sonnenlicht entstehen flüssige Prodd., aus welchen beim Fraktionieren o-Xylylchlorid, C_8H_7Cl , Kp. 195—203°, und o-Xytylenchlorid, $C_8H_8Cl_2$, lange Prismen, F. 55°, Kp. 240—260°, isoliert werden können. Letzteres entsteht als Hauptprod., wenn 2 Mol. Cl angewandt werden. Aus den hochsd. Anteilen des Reaktionsprod. kann o-Xylohexachlorid, $C_8H_4Cl_6(CH_3)_2$, rhombische Kristalle, F. 194,5°, Kp. 260—265°, unl. in A. u. Ä., l. in Bzl., Chlf., CS₂, gewonnen werden.

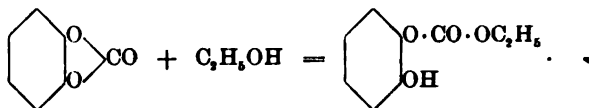
p-Xylol: Die Einw. von Cl auf p-Xylol im Sonnenlicht ergibt p-Xylylchlorid, C_8H_7Cl , Kp. 200—202°, und p-Xytylenchlorid, $C_8H_8Cl_2$, rhombische Tafeln, F. 100°. — m-Xylol: Im Sonnenlicht chloriert, liefert m-Xylol nicht glatt das m-Xylylchlorid, sondern ein Gemenge von m-Xylylchlorid und Chlor-m-xylol. Als Nebenprod. entsteht m-Xytylenchlorid.

Mesitylen: Bei der Einw. von Cl wirkt das Licht bei Mesitylen noch weniger ein, als beim m-Xylol. Augenscheinlich nimmt die Lichtempfindlichkeit eines KW-stoffes mit der Anzahl der Seitenketten in der m-Stellung ab. Ein ähnliches Verhalten wurde früher bei der Einw. von Br auf Mesitylen festgestellt.

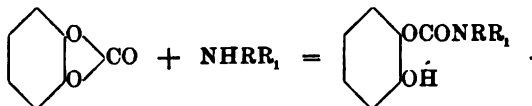
Äthylbenzol: Bei der Einw. von Cl auf Äthylbenzol im Sonnenlicht tritt teilweise Substitution im Kern ein. Es entsteht aus 2 Mol. Cl u. ein Mol. Äthylbenzol u. a. auch α_2 -Dichloräthylbenzol, $C_8H_6Cl_2CH_3$, welches durch Umwandeln in Aceto-

phenon bei Einw. von Silberoxyd nachgewiesen wurde. (Akademie der Wiss. in Krakau. 1898. Februarheft 61–68. Sep. von d. Vffn.) Hesse.

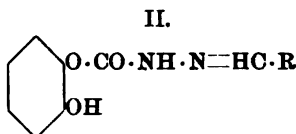
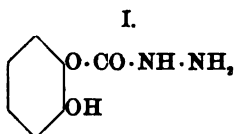
Alfred Einhorn, *Über die Carbonate der Dioxybenzole*. Beim Umkrystallisieren von Brenzkatechincarbonat aus absol. A. erhielt Vf. den Brenzkatechinkohlensäureester, so daß schon beim kurzen Erwärmen mit A. der sauerstoffhaltige Ring des Brenzkatechincarbonats unter Bildung einer Hydroxyl- und Carbäthoxygruppe aufgesprengt wird.



Primären u. sekundären Basen gegenüber zeigt das Brenzkatechincarbonat noch eine weit stärkere Tendenz zum Aufspringen, u. entstehen hierbei glatt substituierte, sehr gut krystallisierende Brenzkatechinkohlensäureamide, so daß sich auf diese Weise die Basen in Zukunft charakterisieren und vielleicht auch trennen lassen:



Auch mit anderen einwertigen Alkoholen reagiert das Brenzkatechincarbonat nicht aber, wie es scheint, mit mehrwertigen. — Im Gegensatz zu Anilin, p-Phenetidin, Phenylhydrazin, Piperidin u. Diäthylamin, welche nach obigem Schema, also z. B. unter B. von Brenzkatechinkohlensäureanilid reagieren, giebt das Brenzkatechincarbonat mit Äthylendiamin nur das Dibrenzkatechindikohlensäureäthylendiamid (s. u.) u. mit Hydrazin zwei Verbb., nämlich das Dibrenzkatechinkohlensäurehydrazid (s. u.) und das Monobrenzkatechinkohlensäurehydrazid (I.) (s. u.), welch' letzteres mit Aldehyden meist wl. und gut krystallisierende Verbb. (II.) liefert, die sich in Alkalien auflösen und mit SS. wieder unzers. ausfallen und daher zur Charakterisierung jener Verbb. dienen können.

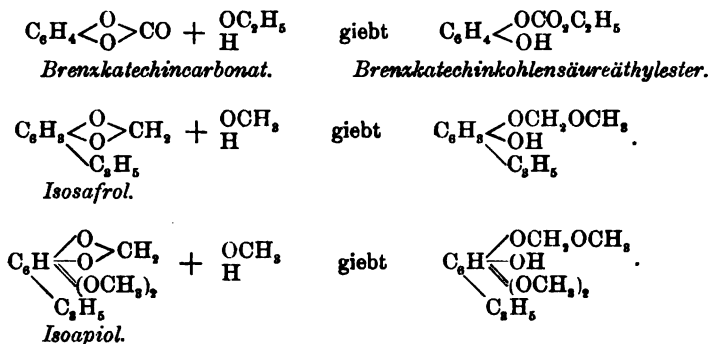


Da das Brenzkatechinkohlensäurehydrazid außerdem noch, soweit untersucht, mit Ketonen keine Rk. eingeht, so ließe sich dasselbe auch zur Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen verwenden.

Das Resorcin- und Hydrochinoncarbonat scheinen entsprechend ihrem physikalischen (Unlöslichkeit; hoher F.; Dest. unter Zers.) und chemischen Verhalten Polycarbonate der Formel $(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{CO})_x$ zu sein. Während z. B. Piperidin mit Brenzkatechincarbonat nur das in Alkalien l. Brenzkatechinkohlensäurepiperidid liefert, wirkt es auf Resorcincarbonat nach zwei Richtungen unter Auftreten von in Alkalien l. Resorcinkohlensäurepiperidid, Resorcin und in Alkalien unl. Resorcindikohlensäuredipiperidid, welch' letzteres sich aus einem monomolekularen Resorcincarbonat nicht hätte bilden können.

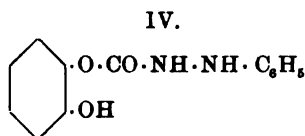
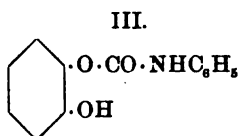
Daß von den Carbonaten der drei Dioxybenzole nur das Orthoderivat monomolekular ist, erklärt sich durch die v. BAEYER'sche Spannungstheorie, wenn man mit NEF (LIEBIG's Ann. 298. 205; C. 98. I. 181) annimmt, daß die im Sauerstoff

vorhandenen Valenzen im normalen Zustande eine einander entgegengesetzte Richtung einnehmen. Einen ähnlichen, stark gespannten, sauerstoffhaltigen Atomring, wie das Brenzkatechincarbonat, enthalten vielfach in der Natur vorkommende Verbb., wie das Safrol, Apiol und das Piperin, und sind nun die von CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1472; 29. 1803; C. 92. I. 988; 96. II. 436) und BARTOLOTTI (Gaz. chim. ital. 22. 558; C. 92. II. 574) an den Isomerisationsprodukten einiger dieser Verbb. bei der Einw. von methylalkoh. Kali beobachteten Rkk. nicht mehr so auffallend:



Hierher gehören wohl auch die Rkk., resp. B. von Protokatechualdehyd, resp. Protokatechus. und Kohle beim Erhitzen von Piperonal und Piperonyls. mit verd. Salze. (Rohr) (FITTIG und REMSEN, LIEBIG's Ann. 159. 142; 168. 97).

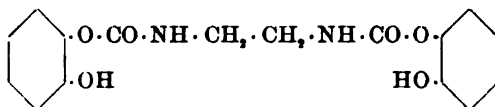
Experimenteller Teil (bearbeitet von **Eugen Lindenberg**): 1. *Brenzkatechincarbonat*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{CO}$; B. durch Schütteln einer gut gekühlten wss. Lsg. von Brenzkatechin (73,3 g) und Ätznatron (53,3 g) mit einer 20%ig. Phosgen-Toluollsg. (66 g Phosgen). — 2. *Brenzkatechinkohlensäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (F. 58°; farblose Nadeln aus A.-Ä.; aus der Lsg. in Alkalilauge durch SS. unverändert wieder ausfällbar; bei der Dest. in seine Komponenten zers.); B. durch Kochen (ca. 6 Stdn.) von Brenzkatechincarbonat mit Alkohol (dreifache Menge), ferner in geringer Menge aus Chlorkohlensäureester (9,8 g) durch Zutropfenlassen zu Brenzkatechin (10 g) in Pyridin (60 g) (Kühlen). — 3. *Brenzkatechinkohlensäureamylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (F. 53°; Blättchen aus Lg.; Geruch aromatisch), B. mittels Amylalkohol (vierfache Gewichtsmenge; 8 Stdn. Erwärmen). — 4. *Brenzkatechinkohlensäureamid* (III.), $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (F. 146°; weisse Schüppchen aus A.; l. in Ä., Bzl. etc.), B. aus Brenzkatechincarbonat und Anilin (molekulare Mengen) durch Erwärmen, Lösen der M. in verd. Natronlauge u. Ausscheiden mit verd. Salze.



5. *Brenzkatechinkohlensäure-p-phenetidid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (F. 146°; seidenglänzende Blättchen aus A.; l. in Ä., Bzl., Lg.); B. mittels Carbonat und p-Phenetidin (äquimolekulare Mengen) bei gewöhnlicher Temperatur. — 6. *Brenzkatechinkohlensäurephenylhydrazid* (IV.), $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (F. 157°; Blättchen aus Methylalkohol); B. aus dem Carbonat und Phenylhydrazin (äquimolekulare Mengen) bei gewöhnlicher Temperatur; reduziert Silbernitrat und beim gelinden Erwärmen FEHLING'sche Lsg. —

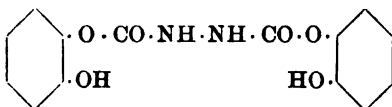
7. *Dibrenzkatechinkohlensäureäthylendiamid* (V.), $C_{16}H_{16}N_2O_6$ (F. 165,5°; atlasglänzende Blättchen aus h. absol. A.); B. aus dem Carbonat (2 Mol.) in A. suspendiert und Zusatz von Äthylendiamin (berechnet) in Kältemischung. — 8. *Brenzkatechinkohlensäurediäthylamid*, $C_{11}H_{16}NO_5$ (F. 78°; prachtvolle Prismen; nach GROTH monoklin; aus Ä.-Lg. oder aus absol. A.); B. aus äquimolekularen Mengen von Carbonat und Diäthylamin (zunächst Eiskühlung, dann kurzes Erwärmen).

V.

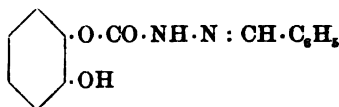


9. *Brenzkatechinkohlensäurepiperidid*, $C_{11}H_{16}NO_5$ (F. 121°; weiße Prismen aus absol. A.; Geruch pfefferminzartig); B. aus molekularen Mengen von Piperidin u. Brenzkatechincarbonat (zunächst Eiskälte, dann kurzes Erwärmen). — 10. *Dibrenzkatechinkohlensäurehydrazid* (VI.), $C_{14}H_{14}N_2O_6$ (F. 207°; farblose Tafeln aus absol. A.), B. als Hauptprod. neben Brenzkatechinkohlensäurehydrazid aus Hydrazin (2,8 g) und Carbonat (15 g) zunächst in Kältemischung, dann Erwärmen, Lösen der erstarrten M. in verd. Natronlauge und Ausfällen mit Salzs.; Monohydrazid geht hierbei als salzsaures Salz in Lsg. — 11. *Brenzkatechinkohlensäurehydrazid*, $C_7H_8N_2O_4$ (F. 154°; weiße Nadeln aus sehr verd. A.; Z. 240°; reduziert Silbernitrat in der Kälte, Fehling'sche Lsg. beim Erwärmen); B. als Hauptprod. neben Dihydrazid aus 5 g Carbonat und 1,9 g Hydrazin in A.; gebildetes Dihydrazid wird aus der M. mittels absol. A. ausgekocht; giebt mit Essigsäureanhydrid in Ä. die *Acetylverb.*, $C_9H_{10}N_2O_4$ (F. 180°; weißes, krystallinisches Pulver aus wenig heißem W.). — 12. *Benzalbrenzkatechinkohlensäurehydrazid* (VII.), $C_{14}H_{14}N_2O_6$ (F. 175°, farblose Nadeln aus A.), B. aus verd. alkoh. Hydrazidlg. mittels Benzaldehyd.

VI.

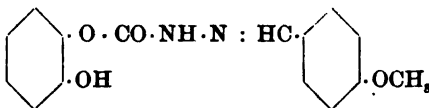


VII.

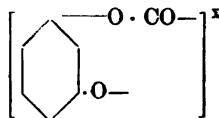


13. *o-Oxybenzalbrenzkatechinkohlensäurehydrazid*, $C_{14}H_{11}N_2O_6$ (F. 162°; weiße Nadeln aus absol. A.; alkoh. Lsg. durch FeCl_3 fast schwarz); B. aus verd. alkoh. Hydrazidlösung mittels Salicylaldehyd. — 14. *p-Oxybenzalbrenzkatechinkohlensäurehydrazid*, $C_{14}H_{11}N_2O_6$ (F. 175°; farblose Blättchen aus verd. Methylalkohol; ll. in A., Ä.; mit FeCl_3 keine Farbenrk.); B. aus dem Hydrazid und p-Oxybenzaldehyd in alkoholischer Lsg. — 15. *p-Methoxybenzalbrenzkatechinkohlensäurehydrazid* (VIII.), $C_{15}H_{14}N_2O_6$ (F. 192°; farblose Nadeln aus A.); B. mittels Anisaldehyd.

VIII.

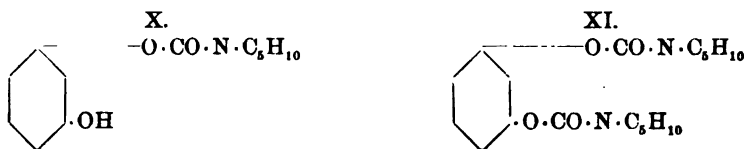


IX.



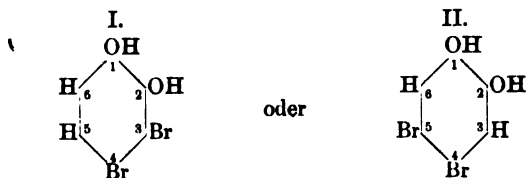
16. *Äthylidenbrenzkatechinkohlensäurehydrazid*, $C_9H_{10}N_2O_5$ (F. des Rohprod. 125°; körnige M. aus dem farblosen Öl mittels W.); B. aus dem Hydrazid und frisch bereitetem Acetaldehyd in A.; fällt im Gegensatz zu obigen Aldehydkondensationsprodd. aus der alkal. Lsg. mit Salzs. nicht mehr aus u. entwickelt hierbei Aldehyd-

geruch. — 17. *Resorcincarbonat* (IX.), $C_{14}H_8O_6$ (F. 190° unter Gasentwicklung; amorphes, feines, weißes Pulver aus der gelatinösen, gelblichen auch rötlichen M. mittels W.; nur in Spuren l.); B. durch Einleiten von Phosgen (25 g) in eine eisgekühlte Lsg. von Resorcin (30 g) in Pyridin (250 g) unter häufigem Umschütteln.



18. *Resorcinkohlensäurepiperid* (X.), $C_{15}H_{16}NO_3$ (F. 107° , farblose Prismen aus Ä.-Lg., l. in Alkalien), B. neben *Resorcindikohlensäuredipiperid* (XI.), $C_{18}H_{24}N_2O_4$ (F. 122° ; große, durchsichtige Tafeln aus Ä. und einigen Tropfen A.; unl. in Alkalien), aus Resorcincarbonat (3,4 Tle.) und Piperidin (2,1 Tle.); Trennung beider geschieht mittels verd. Natronlauge. — 19. *Hydrochinoncarbonat*, $C_{14}H_8O_6$ (F. oberhalb 280° ; unl., amorphes, rotstichiges, gelbes Pulver), B. durch Einleiten von Phosgen in die Lsg. von Hydrochinon in Pyridin; giebt mit Piperidin in Bzl.-Lsg. neben einem in Alkalilauge unl. Körper (F. 235° ; weiße Kryställchen; wohl Hydrochinondikohlensäuredipiperid), das in Alkalilauge l. und durch Salzs. wieder ausfällbare *Hydrochinonkohlensäurepiperid*, $C_{15}H_{16}NO_3$ (F. 270° , Krystallwarzen aus A. oder Ä. und wenigen Tropfen Essigäther). — 20. *Hydrochinonkohlensäurehydrazid*, $C_7H_8N_2O_3$ (F. 168° ; krystallinisches, weißes Pulver; ll. in A., W.; wl. in absol. A.), B. aus Hydrochinoncarbonat (5 g mit Bzl. durchtränkt) und Hydrazin (2 g in alkoh. Lsg.) (Erwärmen und Ausziehen der M. mit viel A.). (LIEBIG's Ann. **300**. 135—55. 9/3. [27/1.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

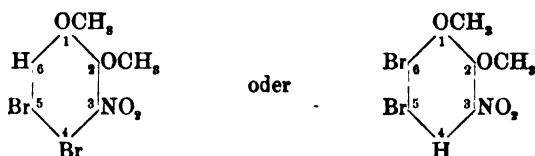
H. Cousin, *Ein Beitrag zum Studium der Derivate des Brenzkatechins und des Homokatechins*. (Vgl. S. 616.) I. Derivate des Brenzkatechins: a. Einw. der Halogene auf das Brenzkatechin. Bisher waren nur höher chlorierte Derivate des Brenzkatechins bekannt, Vf. erhielt durch vorsichtiges Chlorieren bei 0° das *Hydrat des Trichlorbrenzkatechins*, $C_6H_2Cl_3O_2 + H_2O$, farbl. Prismen, F. $104-105^\circ$, unl. in k. W., l. in A., Ä., Essigs., w. Bzl. u. alkal. Lsgg. Eisenchlorid färbt seine Lösungen grün, überschüssiges Chlor bildet das Tetrachlorprod. Im Vakuum über Schwefels. verliert es $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallw. unter B. des *Hydrates* $C_6H_2Cl_3O_2 + \frac{1}{2} H_2O$, kleine, glänzende Prismen, F. $134-135^\circ$. *Dibrombrenzkatechin* (Dibromphendiol 1,2), $C_6H_2Br_2O_2$, farblose Prismen, F. $92-93^\circ$, unl. in k. W., sl. in A., Ä., Bzl., Chlf., Essigs. Das entsprechende *Chinon*, $C_6H_2Br_2O_2$, zu erhalten, gelang nicht. Jodmethyl lieferte ein *Dibromveratrol*, $C_8H_8Br_2(OCH_3)_2$, F. 91° , identisch mit dem von MERCK durch direkte Bromierung aus Veratrol erhaltenen Körper. *Essigester*, $C_8H_8Br_2(OCOCH_3)_2$. Durch Erhitzen von $C_6H_2Br_2O_2$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Nadeln, F. $109-110^\circ$, unl. in W., wl. in A. Konstitution des $C_6H_2Br_2O_2$: Es besitzt phenolartige Eigenschaften, liefert mit CH_3J ein Dibromveratrol, das durch Einw. von HNO_3 in ein Dibrommononitroveratrol, $C_8H_8Br_2(OCH_3)_2(NO_2)$, übergeht. Daher kann ihm nur eine der folgenden Formeln zukommen:



Ein zweites *Dibrombrenzkatechin*, $C_6H_2(OH)^{1,2}Br^{3,5}$, erhielt der Vf., ausgehend vom o-Nitrophenol, durch Bromieren, Reduzieren und Diazotieren des entstandenen Dibrom-o-amidophenols, das dann nach GATTERMANN's Angaben in das obige Dibrombrenzkatechin, F. 58—60°, übergeführt wurde. *Essigester*, $C_6H_2(OCOCH_3)_2Br^{1,5} + H_2O$, in der gleichen Weise wie der entsprechende Ester des α -Dibrombrenzkatechins dargestellt, aber von diesem durch Aussehen und Eigenschaften gänzlich verschieden, F. 95—96°. Einwirkung von CH_3J verlief ergebnislos, ebenso Versuche, ein Monobrom- oder ein Tribrom- oder Jodderivate des Brenzkatechins darzustellen. Tetrachlor-, resp. Tetrabrombrenzkatechin werden durch Jod in die entsprechenden Chinone $C_6Cl_4O_2$ und $C_6Br_4O_2$ übergeführt.

b. Derivate der Mononitrobrenzkatechine: *3-Nitroveratrol*, $C_6H_2(OCH_3)^{1,2}(NO_2)^3$, bei der Einwirkung von CH_3J auf α -Nitrobrenzkatechin, Prismen, unlösl. in Wasser, ll. in A., Ä. und Benzol, F. 64—65°; von den zwei theoretisch möglichen Formeln kommt ihm Formel III. zu. *4-Nitroveratrol*, $C_6H_2(OCH_3)^{1,2}(NO_2)^4$, durch CH_3J auf β -Mononitrobrenzkatechin, erwies sich als identisch mit dem von MERCK durch direkte Nitrierung des Veratrols erhaltenen Prod., dessen Konstitution von MOUREU festgestellt worden.

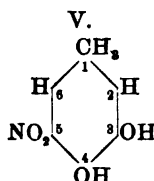
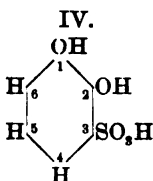
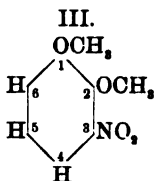
Einwirkung der Halogene auf die Mononitrobrenzkatechine. Chlorprodukte ließen sich nicht isolieren, Einwirkung von Brom auf 3-Nitrobrenzkatechin lieferte ein *Brom-3-nitrobrenzkatechin*, $C_6H_2(OH)^{1,2}(NO_2)^3Br$, kleine Prismen, F. 109 bis 110°, fast unlösl. in kaltem W., ll. in A., Ä., Chloroform; es bildet mit Basen Salze, so Ammoniaksalz, kleine Prismen. *Brom-4-nitrobrenzkatechin*, $C_6H_2(OH)^{1,2}(NO_2)^4Br$, F. 138—140°, weit beständiger als sein Isomeres. Bariumsalz, $(C_6H_2O_2BrNO_2)_2Ba$, wl. in kaltem Wasser. CH_3J liefert das *Monobromnitroveratrol*, $C_6H_2(OCH_3)^{1,2}(NO_2)^4Br$, F. 111—112°, das auch beim Bromieren von 4-Nitroveratrol entstand. *Mononitrodibromveratrol*, $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)^3Br_2$. Durch Bromieren des 3-Nitroveratrols, sehr kleine Prismen, F. 149—150°; derselbe Körper entstand bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf α -Dibromveratrol, $C_6H_2(OCH_3)_2Br_2$, seine Konstitution entspricht einem der beiden Schemas:



c. Einwirkung der H_2SO_4 auf das Brenzkatechin α der gewöhnlichen Schwefelsäure. Nach zehntägigem Stehen von Brenzkatechin mit H_2SO_4 schied sich die *Brenzkatechin-3-sulfonsäure*, $C_6H_2(OH)^{1,2}(SO_3H)^3$, ab, farblose Krystalle, F. 52 bis 54°, einbasische Säure. Salz: Kaliumsalz, $C_6H_2OH(OH)SO_3K$, lange, weiße Nadeln, wl. in kaltem Alkohol, sehr ll. in Wasser und in siedendem A.; Bariumsalz, $[C_6H_2(OH)_2SO_3]_2Ba + 4H_2O$, Prismen, wl. in kaltem Wasser, unlöslich in A. und Äther. Dasselbe Salz entstand auch, wenn man die Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf Brenzkatechin einwirken ließ. Die Säure erwies sich als isomer mit der von BARTH und SCHMIDT dargestellten *Brenzkatechin-4-sulfonsäure* und besitzt daher die Konstitution IV.; der Versuch, Pyrogallol daraus zu erhalten, mißlang.

β . Beim Erhitzen von Brenzkatechin mit Schwefelsäure (30% Anhydrid enthaltend) auf dem Wasserbade bildet sich die *Brenzkatechindisulfonsäure*, $C_6H_2(OH)^{1,2}(HSO_3)^{3,5}$, deren Konstitution der Vf. beweist. Salz: Kaliumsalz, C_6H_2 .

$\text{OHOHSO}_3\text{KSO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$; Bariumsalz, kleine Prismen, wl. in kaltem Wasser, unl. in Alkohol. Aus der Brenzkatechindisulfonsäure zu einem Körper $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_4$ zu gelangen, glückte nicht.



II. Derivate des Homobrenzkatechins. Der Vf. giebt zunächst ein verbessertes Verfahren zur Darstellung des *Homobrenzkatechins*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_3^{3,4}$, F. 49–50°, Kp. 250–255°, an und beschreibt folgende Ester des Homobrenzkatechins:

a. Einwirkung von CH_3J auf Homobrenzkatechin liefert 1. zwei *Monomethylester*, von denen der eine, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{OCH}_3)^3$, das *Kreosol* ist, das sich rein nicht erhalten liefs, während der andere, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})^2(\text{OCH}_3)^4$, oxydiert *Isovanillinsäure* gab, 2. einen *Dimethylester*, das *Homoveratrol*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, farblose Flüssigkeit, unlösl. in Wasser, löslich in A., Ä., Kp. 216–218°, D^o. 1,0589. Analog verläuft die Einwirkung von Jodäthyl, das Hauptprodukt war der *Monöthylester*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)^4$, neben *Diöthylester*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Flüssigkeit, Kp. 227–230°, D^o. 1,0303, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. *Homobrenzkatechindiacetat*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCOCH}_3)^2(\text{OCOCH}_3)^4$, Flüssigkeit, Kp. 260–264° unter Zersetzung, swl. in Wasser, lösl. in Alkohol und Äther. *Homobrenzkatechindibenzoat*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCOC}_6\text{H}_5)^2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)^4$, kleine Krystalle, F. 58°, unl. in W., l. in sd. A., Ä.

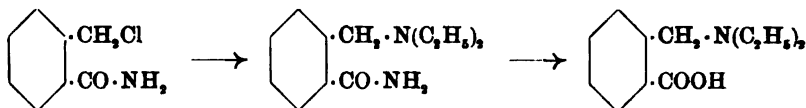
b. Halogenderivate des Homobrenzkatechins: *Trichlorprodukt*, $\text{C}_6(\text{CH}_3)^1(\text{OH})_3^{3,4}\text{Cl}_3^{2,5,6} + 2\text{H}_2\text{O}$, Nadeln, F., entwässert, 179–180°, unlösl. in Wasser, l. in A., Ä.; bei der Oxydation seiner Lösungen mittels Chlor oder Salpetersäure entsteht das *Trichlormethyl-o-chinon*, $\text{C}_6(\text{CH}_3)^1\text{O}^3\text{O}^4\text{Cl}_3^{2,5,6}$, F. 97–98°, kleine Krystalle, unl. in Wasser, l. in A., Ä. — Die Einwirkung von Brom auf Homobrenzkatechin liefert die entsprechenden Tribromderivate: *Tribromhomobrenzkatechin*, $\text{C}_6(\text{CH}_3)^1(\text{OH})_3^{3,4}\text{Br}_3^{2,5,6}$, weifse Nadeln, F. 162–164°. *Tribrommethyl-o-chinon*, $\text{C}_6(\text{CH}_3)^1\text{O}^3\text{O}^4\text{Br}_3^{2,5,6}$, F. 117–118°, unlösl. in W., lösl. in A., Ä.

c. Nitroderivate: *5-Nitrohomobrenzkatechin*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3(\text{OH})_2(\text{NO}_2)^6$, goldgelbe Krystalle, F. 79–80°, mit Wasserdämpfen flüchtig. *Dimethylester* (*Mononitrohomoveratrol*), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2^{3,4}(\text{NO}_2)^6$, glänzende Nadeln, F. 56–58°, unl. in Wasser und Alkalien, l. in Alkohol und Äther. Oxydation dieses Körpers mittels Kaliumpermanganat führte zu einer *Nitroveratrinssäure*, die der Verfasser durch die Darstellung ihres Methylesters mit der von ZINCKE beschriebenen *5-Nitroveratrinssäure*, F. 195–196°, identifizierte. Daraus ergibt sich für das obige Nitrohomobrenzkatechin die Konstitution V. *6-Nitrohomobrenzkatechin*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_3^{3,4}(\text{NO}_2)^6$, kleine, gelbe Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, F. gegen 180°, zeigt saure Eigenschaften. Salze: Kaliumsalz, $\text{C}_6\text{H}_3\text{KNO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. *Dimethylester*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2^{3,4}(\text{NO}_2)^6$ (*Mononitrohomoveratrol*); Nadeln, F. 117°. Der Verfasser erhielt genau denselben Körper auch durch Einwirkung von HNO_3 auf Homoveratrol. Der Vf. bringt noch den Konstitutionsbeweis für diese Körper, wenn sich auch eine *6-Nitroveratrinssäure* nicht erhalten liefs.

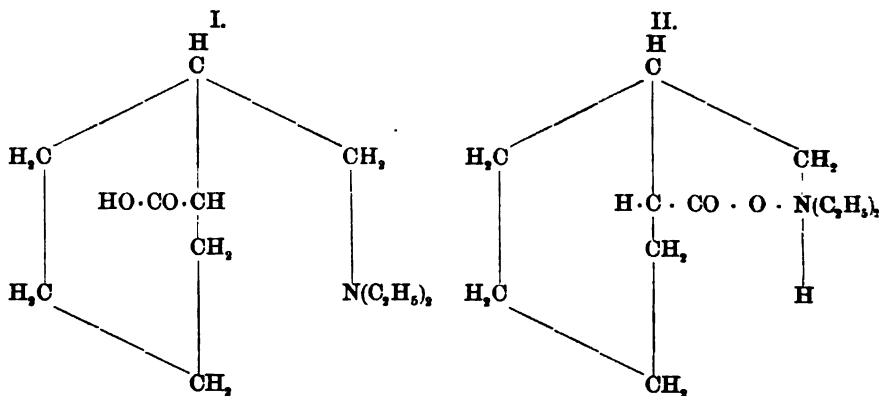
c. Einwirkung der Schwefelsäure auf Homobrenzkatechin. Der Verfasser liefs unter denselben Bedingungen, wie beim Brenzkatechin, die H_2SO_4

einwirken, doch entstand immer dieselbe *Homobrenzkatechinmonosulfonsäure*, $C_6H_2(CH_2)(OH)^{2-4}HSO_3$, F. 93–94°, sehr leicht l. in A., Ä. Kaliumsalz, $C_6H_2(OH)_2SO_3K + H_2O$, feine, glänzende Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Bariumsalz, $(C_6H_2O_2SO_3)_2Ba + 3H_2O$, kleine Prismen, wl. in kaltem W., unl. in A. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht das Kaliumsalz der *Homoveratrolsulfonsäure*, $C_6H_2CH_2(OCH_2)^{2-4}SO_3K$, kleine Prismen, sl. in W., unl. in k. A., das Vf. auch direkt aus dem Homoveratrol durch fünftägiges Stehen mit Schwefels. gewann. — Die Unters. sollen fortgesetzt und ergänzt werden. (Ann. Chim. Phys. [7] 13. 480–555. April.) ROTH.

Alfred Einhorn, *Über die Reduktion der Benzylamincarbonensäuren* (1. Abhandlung). Nachdem in einer vorläufigen Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1590; C. 96. II. 241) die Gesichtspunkte zur Veranlassung des Studiums der Reduktionsprodd. der Benzylamincarbonss. erörtert wurden, behandelt die vorliegende Arbeit die Reduktion der o-Diäthylbenzylamincarbonensäure. Zur Darst. dieser Säure diente das o-Chlormethylbenzamid (GABRIEL u. OTTO, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2234; C. 87. 1105), das sich mit Diäthylamin zu o-Diäthylbenzylamincarbonensäureamid umsetzt, welch' letzteres durch Salzs. zu der zugehörigen S. verseift wird:



Die o-Diäthylbenzylamincarbonss. zerfällt mit Natriumamalgam in wässriger Lsg. schon bei gewöhnlicher Temperatur in Diäthylamin und o-Toluylsäure. Metallisches Natrium greift in äthylalkoh. Lsg. die o-Diäthylbenzylamincarbonss. nicht an, liefert aber in sd. amylalkoh. Lsg. in geringer Ausbeute unter Entwicklung von Diäthylamin und infolgedessen auch B. von stickstofffreien SS. (o-Methylolhexahydrobenzoës., flüssige und hauptsächlich feste Hexahydro-o-toluyls., trans-Hexahydrophthals.), die *trans-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonensäure* (I.) (II. in Mineralsäuren, Alkalien; geruchlos; gut krystallisierend) und die *cis-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonensäure* (II.) (II. in Minerals.; unl. in Alkalien; betäubend riechendes, basisches Öl), von welchen die trans-Verb. durch Kochen mit amylalkoholischem Kali teilweise in die cis-Säure übergeht.

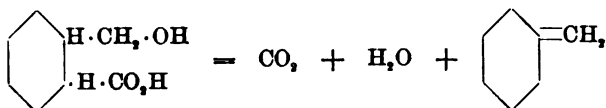


Nach welchen Rkk. die stickstofffreien SS. entstehen, wurde nicht mit Sicherheit erkannt, ihre wahrscheinliche, resp. vermutliche B. jedoch vom Vf. näher entwickelt

Die Methylolhexahydrobenzoës. entsteht auch in geringer Menge neben trans- und wahrscheinlich etwas cis-Hexahydro-o-toluylsäure durch Reduktion von Phtalid mit Natrium in Fuselöl. Die Methylolhexahydrobenzoës. spaltet sehr leicht unter B. des Hexahydrophthalids (Lakton) W. ab, ist gegen k., alkal. Permanganatlag. beständig, wird damit in der Wärme zu trans-Hexahydrophthalis. oxydiert und ist daher selbst eine trans-Verb. Die cis-Hexahydrobenzoës. wurde, wohl wegen ihrer sehr labilen Natur, nicht aufgefunden. Die Methylolhexahydrobenzoëssäure (III.) und ihr Anhydrid stehen in Beziehung zu der Sedanols. und dem zugehörigen Lakton, dem Sedanolid, welch' letzteres eines der riechenden Prinzipien des Selleries darstellt. Die aus der Sedanols. (o-Oxyamyl- Δ^6 -tetrahydrobenzoës.) durch Reduktion gewonnene o-Oxyamylhexahydrobenzoës. (IV.) ist nämlich eine Methylolhexahydrobenzoës., in welcher ein Wasserstoffatom des Methylols durch C_4H_9 ersetzt ist.



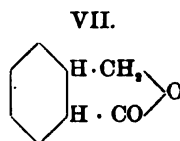
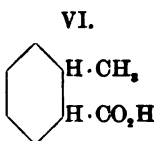
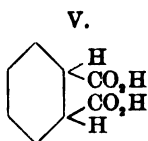
Verwendet man beim Esterifizieren der Methylolhexahydrobenzoës. Schwefels, so entstehen die normalen Ester, nimmt man aber Salzs., so resultieren die Ester der Chlormethylhexahydrobenzoëssäure. Durch Erwärmen des Methylolhexahydrobenzoëssäureesters (10 g) mit Chlorzink (3 g) resultiert ein ungesättigter *Kohlenwasserstoff*, Kp. 105—115°, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Fl. von eigentümlichem, an die Petroleumkohlenwasserstoffe erinnerndem Geruch), der wahrscheinlich *Methylenhexahydrobenzol* ist:



Hexahydro-o-toluyls. (10 g) giebt bei der Dest. mit Chlorzink (3 g) unter Entw. von Kohlens. Hexahydrotoluol, C_8H_{14} (97—99°).

Experimenteller Teil. Über die o-Diäthylbenzylamin-carbonsäure und ihre Reduktionsprodukte. (Nach Verss. von Josef Brantl.). 1. *o-Diäthylbenzylamin-carbonsäureamid*, $C_{12}H_{18}N_2O$ (F. 117°; flache Pyramiden aus A.; ll. in A., Ä., Essigäther), giebt in salzsaurer Lsg. das Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{18}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (F. 201°; rotgelber, krystallinischer Nd.; aus h. W. und einigen Tropfen A.) und das Golddoppelsalz, $C_{12}H_{18}N_2O \cdot AuCl_4H$ (F. 152°; glänzende, gelbe Blättchen aus h., mit etwas A. versetztem W.). — 2. *o-Diäthylbenzylamin-carbonsäure*, $C_{12}H_{17}NO$, (F. 105°; Nadelbüschel aus Aceton; ll. in W., A.), B. durch Kochen (ca. 4 Stdn.) des Säureamids (10 g) mit konz. Salzs. (200 g), Ausscheiden des Natriumsalzes (zarte, glänzende Nadeln aus A.; sl. in W., A.), nachdem die Salzs. grösstenteils verjagt wurde, mit Natronlauge, Darst. des Silbersalzes und Behandeln dieses mit Schwefelwasserstoff; giebt das Silbersalz, $C_{12}H_{17}NO_3Ag + 3H_2O$ (farblose Säulen aus h. W.), das Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{17}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (F. 189°, prismatische, glänzende Nadeln aus verd. A., resp. orangefarbener Nd.), das Golddoppelsalz, $C_{12}H_{17}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (F. 199°; glänzende, gelbe Nadeln aus h. W. mit etwas A.), das Pikrat (F. 128°; prismatische Nadeln aus A.; wl. in W.). — 3. *trans-Hexahydro-o-diäthylbenzylamin-carbonsäure*, $C_{12}H_{22}NO_3$ (F. 101°; erweicht bei 97°; weiche, seidenglänzende Nadelwarzen aus Essigäther, Aceton; ll. in W., A., Chlf.; bei der Dest. zers. unter Abspaltung von Diäthylamin); B. neben der cis-S. und anderen Prodd. (s. oben); wird

mittels des Silbersalzes dargestellt; giebt das Pikrat, $C_{11}H_{22}O_2N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ (F. 125°, gelbe Nadeln aus A.), das Golddoppelsalz, $C_{11}H_{22}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_4$ (F. 128°; hellgelbe, mkr. Säulchen aus verd. Salzs.), den *Äthylester*, $C_{11}H_{21}O_2N$ (Kp., 165°; farbloses Öl), welch' letzterer das Golddoppelsalz (F. 93°; zarte Nadeln aus h. W.) liefert. — 4. *cis-Hexahydro-o-diäthylbenzylaminocarbonsäure*, $C_{11}H_{22}O_2N$ (braungelbes, basisches, betäubend riechendes Öl; bei der Dest. zers.); B. neben der trans-S. und den folgenden stickstofffreien Prodd. (s. auch oben); von der trans-Verb. mittels wss. Alkali, in welchem diese l. ist, getrennt; giebt das Chlorhydrat, $C_{11}H_{22}O_2N \cdot HCl$ (F. 236—238°, zarte, glänzende Nadeln aus A. und Zusatz von Essigäther), das Golddoppelsalz (F. 190°, Prismen aus salzsäurehaltigem W.), das Platindoppelsalz (F. 196°, spitze Nadeln). — 5. *o-Methylolhexahydrobenzoësäure* (III.), $C_8H_{14}O_4$ (F. 112°; erweicht bei 107°; prismatische Nadeln in Büschelsternen aus Bzl.; wl. in k. W.; l. in h. W. Ä., A. etc.), B. s. oben bei der Darst. der Hexahydrodiäthylaminocarbonsä.; findet sich neben der trans-Säure in der alkal. Fl.; giebt das Natriumsalz (zarte Nadeln), das Bariumsalz (Nadeln in kugelförmigen Aggregaten; ll. in W.). — 6. *trans-Hexahydrophthal-säure* (V.), $C_8H_{12}O_4$ (F. 220°; sintert bei 215°; Blättchen aus h. W.; Nadelchen aus Aceton; identisch mit der S. von v. BAEYER), B. s. oben bei der Darst. der Hexahydrodiäthylbenzylaminocarbonsä.; ist neben der trans-S. in der alkal. Fl. enthalten. —



7. *Hexahydro-o-toluylsäure* (VI.), $C_8H_{14}O_4$ (F. 52°, wasserhelle Nadelbündel aus Bzl.; s. auch SERNOW, J. pr. Chem. [2] 49. 65) und die ölige S. (wohl identisch mit der S. von FREER und PERKIN, J. Chem. Soc. London 53. 209; C. 88. 463; farbloses, unangenehm riechendes Öl), B. s. oben bei der Darst. der Hexahydrodiäthylbenzylaminocarbonsä.; ist neben der trans-S. in der alkal. Fl. enthalten und destilliert nach Entfernung dieser und der Methylolhexahydrobenzoësä. aus der öligen Mutterlauge nach der Valerians. (Kp. 160—175°) zwischen 235—242° über. — 8. *Hexahydrophthalid* (VII.), $C_8H_{12}O_4$ (Kp., 160—165°; eigentümlich riechende, farblose, sirupöse Fl.; unl. in W.); B. durch Erhitzen ($\frac{1}{2}$ Stde.) der Methylolhexahydrobenzoësä. über den F. unter Abspaltung von W. — 9. *Ester der o-Methylolhexahydrobenzoësäure*: α . *Methylester*, $C_9H_{16}O_4$ (Kp., 155°; farblose, ölige Fl.; Geruch erdbeerähnlich). — β . *Äthylester*, $C_{10}H_{18}O_4$ (Kp., 160—162°; farbl., angenehm riechende Fl.). — 10. *o-Chlormethylhexahydrobenzoësäureäthylester*, $C_8H_{10}(CH_2Cl)(CO_2C_2H_5)$ (Kp., 145—147°, schwach gelbliches Öl von brennendem Geschmack u. angenehmem Fruchtgeruch); B. s. oben. (LIEBIG'S ANN. 300. 156—79. 9/3. [27/1] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

WACHTER.

Julius B. Cohen und Harry T. Calvert, *Die Bildung von Monomethylanilin aus Dimethylanilin*. (J. Chem. Soc. London 73. 163—67. März. — C. 98. I. 568.)

BODLÄNDER.

J. Weinmann, *Derivate, erhalten durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Dimethylanilin*. CS_2 allein wirkt auf Dimethylanilin auch bei höherer Temperatur nicht ein; setzt man jedoch kondensierend wirkende Metallsalze, wie $ZnCl_2$, zu, so bilden sich je nach der Höhe der Temperatur und der Dauer der Einw. die folgenden Produkte:

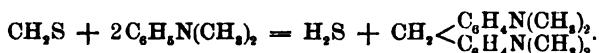
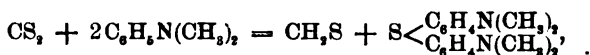
I. *Dimethylaminothiobenzoësäure*. 4 kg CS_2 , 30—40 kg Dimethylanilin u. 20 kg $ZnCl_2$ werden ca. 100 Stdn. unter Umschütteln auf 60—70° erhitzt, dann wird das

ZnCl₂, zunächst durch essigsäurehaltiges W. ausgewaschen, die gebildete Thios. durch NaOH-Lsg. extrahiert und mit HCl gefüllt.

II. *Tetramethyldiaminodiphenylthioketon*. Dasselbe Gemisch wie oben wird 100 bis 120 Stdn. auf 80° erhitzt, ZnCl₂ und unveränderte Thios. wie oben entfernt, von gebildetem ZnS filtriert und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen. Das rückständige Thioketon wird mit ganz schwacher HCl behandelt, um etwas gebildetes Hexamethylparaleukanilin zu entfernen, und dann aus CS₂ umkristallisiert. Man erhält es so in grossen Spießeln mit dem Jod ähnlichen Reflex. Das Thioketon dient zur Fabrikation von Auramin, in welches es durch Erhitzen mit alkoh. NH₃ unter Druck quantitativ übergeht, während bei Anwendung von alkoh.-wass. NH₃ MICHLER'sches Keton entsteht.

III. *Hexamethylparaleukanilin*. Entsteht als Hauptprod. beim Erhitzen auf 100°. Die Isolierung ergibt sich aus dem Vorhergehenden.

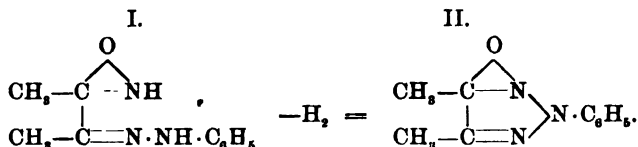
IV. *Tetramethylthioanilin*. Erhitzt man das obige Gemisch mehrere Stunden auf 130—140°, so tritt eine kompliziertere Rk. ein, die sich in ihrem wesentlichen Verlauf durch folgende Gleichungen ausdrücken läßt:



Das Reaktionsgemisch wird zunächst mit NaOH im Überschuß behandelt, von ZnS abfiltriert und Dimethylanilin abgeblasen. Die Thiobase wird dann von der Diphenylmethanbase durch fraktionierte Krystallisation aus A. getrennt oder durch Fällen der Lsg. der HCl-Salze mit überschüssiger HCl. Sie bildet schöne citronengelbe Prismen, F. 178° (unkorr.). Das Chlorhydrat bildet farblose Blättchen, die sich an der Luft langsam gelb färben. Durch W. wird es sofort dissociiert. Der Schwefel dürfte in Parastellung zur Dimethylaminogruppe stehen, da ihm in der isomeren Base von TURSINI (F. 125°) die Orthostellung zukommt. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1898. 40—43. Jan.-März. Versiegeltes Schreiben von GEIGY & Co. vom 12/1. 1887.)

MUHLEET.

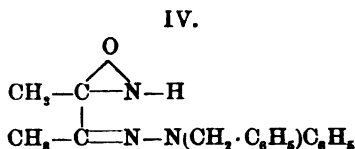
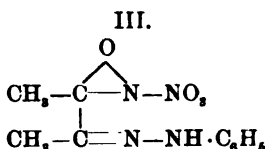
G. Ponzio, *Oxydation der Hydrazoxime*. Durch Einw. von N₂O₄ auf *Hydrazoxime* entstehen nicht die erwarteten Hydrazone der Acidyl-dinitrokohlenwasserstoffe (s. Gaz. chim. ital. 27. I. 271; C. 97. I. 857), R·C(N·NH·C₆H₅)·C(NO₂)₂·R', sondern Oxydationsprodd., die sich von den PECHMANN'schen *Osotriaxolen* durch einen Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom unterscheiden und sich leicht in diese überführen lassen; ebenso wirkt gelbes HgO. Die Rk. verläuft beim *Diacetylhydrazoxim* nach dem Schema:



Das bei der Oxydation durch N₂O₄ wahrscheinlich intermediär gebildete Nitrat (III.) liefs sich nicht fassen; auch nicht bei dem *Diacetylbenzylphenylhydrazoxim* (IV.), C₁₇H₁₆N₂O (B. aus Isonitrosomethyläthylacetone u. Benzylphenylhydrazin; gelbe Blättchen aus A.; F. 114—115°; II. in Ä. und Chlf., fast unl. in W. und Lg.). Die B. von HNO₃ wurde aber indirekt durch das Auftreten von Nitroderivaten erwiesen.

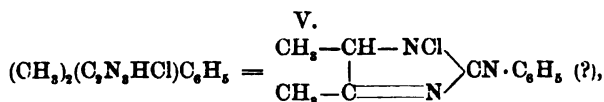
2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxypyrrro-1,4-diaxol, C₁₀H₁₁N₂O (II.). Darst. aus Di-

acetylhydrazoxim in äth. Lsg. durch N_2O_4 (dabei entstehen nebenher Diazobenzol-nitrat und ein Nitroderivat der Base) oder besser durch HgO in Chlf.-Lsg. Lange Prismen aus PAe.; F. 92–93°; bei gewöhnlichem Druck nicht unzers. destillierbar; Molekulargewicht in sd. Ä. gefunden 185,1, berechnet 189; ll. in organischen Mitteln, wl. in W. Hat sehr schwach basische Eigenschaften. Chlorhydrat, $(CH_3)_2(C_6H_5)_2O \cdot C_6H_5 \cdot HCl$, F. 120° unter Zers.; all. in W. Die Base reagiert weder mit Phenylhydrazin, noch mit Acetanhydrid, noch mit CH_3J ; wird durch HNO_3 leicht nitriert und



durch $KMnO_4$ zu einer Carbonu. oxydiert. Durch sd. Jodwasserstoffs. (D. 1,7) wird sie reduziert zu *Dimethylphenylosotriazol* (Kp. 255°), welches durch HNO_3 (D. 1,37) ein *Mononitrodimethylphenylosotriazol*, $(CH_3)_2 \cdot (C_6H_5)_2 \cdot C_6H_5 \cdot NO_2$, liefert; sehr feine, gelbe Nadeln aus A., F. 227° unter Sublimation; fast unl. in organischen Mitteln; wurde von V. PECHMANN (LIEBIG'S Ann. 262. 307; C. 91. I. 796) für ein Trinitroderivat gehalten. — *Bromderivat des Dimethylphenyloxypyrradiaxols*, $C_{10}H_{10}N_2OBr$; B. durch Bromwasser bei gelindem Erwärmen; feine, kaum gelbliche Nadeln aus A., F. 109–110°. Zink und HCl in alkoh. Lsg. reduzieren zu *Bromdimethylphenylosotriazol*, $C_{10}H_{10}N_2Br$; entsteht auch durch direkte Bromierung des Osotriazols; weisse Nadeln aus A., F. 152–153°; l. in w. A. u. Lg. und in der Kälte in anderen organ. Mitteln. — *2,3-Dimethylnitrophenyl-1,2-oxypyrrro-1,4-diazol*, $(CH_3)_2(C_6H_5)_2O \cdot C_6H_5 \cdot NO_2$, entsteht durch Auflösen von (II.) in rauchender HNO_3 . Feine, gelbe Nadeln aus A., F. 232–233°; unl. in k. W. und PAe., swl. in k. A., wl. in Aceton und Bzl., zll. in Chlf. Wird durch Zn und HCl bei Ggw. von A. reduziert zu *Dimethylamidophenylosotriazol*, $(CH_3)_2(C_6H_5)_2C_6H_5 \cdot NH_2$; kleine, fast farblose Prismen aus A., F. 123–124°; wl. in k. W., Bzl., Lg., sl. in den anderen organischen Mitteln. Chlorhydrat, $(CH_3)_2(C_6H_5)_2C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$, weisse, nicht zerfließlich; zers. bei 240°. — *Acetylderivat*, $(CH_3)_2(C_6H_5)_2C_6H_5 \cdot NH(C_2H_5O)$. B. unter plötzlicher Rk. aus der Amidoverb. durch Acetanhydrid. Prachtvolle Nadeln aus A., F. 134°, enthalten im Molekül A., das sie bei 100° verlieren; unl. in W. und PAe., wl. in Bzl., all. in anderen organ. Mitteln. — *Methyl-n-phenyl-1,2-oxypyrrro-1,4-diazolcarbonst.äure*, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot (C_6H_5)_2O \cdot C_6H_5$. B. aus der Verb. (II.) durch $KMnO_4$ -Lsg. von 5% bei 100°. Feine, weisse Nadeln aus Lg. oder A., F. 93°; wl. in W. und k. A., sl. in Ä., Chlf., Aceton.

Verhalten des 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxypyrrro-1,4-diazols gegen Halogenwasserstoffsäuren. 1. Durch Einw. von Chlorwasserstoffs. (D. 1,20) bei 150° entsteht neben Dimethylphenylosotriazol eine *chlorierte Verbindung*:



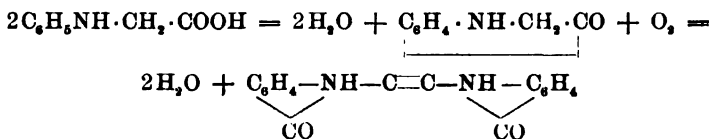
wird durch A. isoliert und bildet farblose Prismen aus Ä., F. 152°; Kp. 285°; ist mit Wasserdämpfen wenig flüchtig; unl. in W., zwl. in k. A., Ä., Lg. Ist nicht basisch, reagiert nicht mit Acetyl- oder Benzoylchlorid, Acetanhydrid, salpetriger S. Wird durch Zn und Salzs. oder durch Na und A. nicht angegriffen. Mit Jodwasserstoffs. (D. 1,70) und rotem Phosphor entsteht beim Kochen zum Teil Dimethylphenylosotriazol; dasselbe wird in sehr geringer Menge durch alkoh. Kali bei 150° gebildet. Durch HNO_3 (D. 1,37) entsteht in der Wärme ein *Nitroderivat*, $(CH_3)_2(C_6H_5)_2C_6H_5 \cdot HCl$.

NO_2 , lange, schwach gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 116° ; ll. in Ä. u. Bzl., wl. in k. Lg. Beim einstündigen Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,37) auf 150° geht es in Mononitrodimethylsotriazol über. — Die chlorierte Verb. (V.) wird durch Chroms. in Eg. oxydiert bei gelindem Erwärmen zu einer *Carbonsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{HCl})\text{C}_6\text{H}_4$, Prismen aus verd. A.; F. $240-242^\circ$ unter Zers.; ll. in A. u. Ä., wl. in W. u. Lg. — 2. Durch Einw. von Bromwasserstoffs. (D. 1,49) bildet sich in drei Stunden bei 150° neben Diphenylsotriazol die entsprechende *bromierte Verbindung* $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{HBr})\text{C}_6\text{H}_4$. Weiße Prismen aus Ä., F. $150-151^\circ$; wl. in A., Lg., Ä., l. in Chlf. — 3. Analog die Einw. von Jodwasserstoffs. (D. 1,7) bei 150° im geschlossenen Rohr; B. von Dimethylphenylsotriazol u. der *jodierten Verbindung* $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{HJ})\text{C}_6\text{H}_4$; Trennung durch A. Prismen, F. 142° ; wl. in k. A. und k. PAe., sl. in Ä. u. Bzl. Salpeters. wandelt unter Jodabscheidung in Mononitrodimethylphenylsotriazol um; alkoh. Kali spaltet bei 150° HJ ab. (J. pr. Chem. [2] 57. 160—72. 17/3. Turin. Univ.-Lab.) RASSOW.

H. Weisbach, Zur Kenntnis des „Benzolazocyanessigesters“. (Vorläufige Mitteilung.) Neben dem β -Benzolazocyanessigester, $\text{CN} \cdot \text{C}[:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (vgl. KRÜCKEBERG, J. pr. Chem. [2] 49. 321; C. 94. I. 1019) entsteht, wenn man das Kaliumsalz dieser Verb. bei 60° in wss.-alkoh. Lsg. durch CO_2 unter Druck zerlegt, eine dritte isomere („?“) *Verbindung*, wahrscheinlich eine Azoverb., $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Trennung von der gleichzeitig gebildeten gelben β -Verb. durch Lg. und durch Auslesen. Rote Krystalle, F. 84° . Wird durch Acetylchlorid nicht angegriffen; geht durch längeres Schmelzen in eine Verb. vom F. 118° über. — α - und β -Benzolazocyanessigester liefern durch Acetylchlorid dasselbe Gemenge zweier *Acetylverbindungen*, $\text{CN} \cdot \text{C}[:\text{N} \cdot \text{N}(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, die durch Aceton getrennt werden. 1. Undurchsichtige, weiße Nadelchen, F. 158° , weniger l. in Aceton. 2. Quadratische Tafeln, F. 166° , leichter l. in Aceton. Beide Modifikationen gehen durch Natronlauge in der Kälte in dieselbe *Säure*, $\text{CN} \cdot \text{C}[:\text{N} \cdot \text{N}(\text{COCH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{CO}_2\text{H}$, kleine Nadeln, F. 210° , und durch NH_3 in das *Amid*, gelbe Krystalle, über. (J. pr. Chem. [2] 57. 206—7. 17/3. [Febr.] Org.-chem. Lab. Techn. Hochsch. Dresden.) RASSOW.

J. Altschul, Über *p*-Oxyphenylhydrazin. Die Zerlegung des *p*-oxyphenylhydrazinsulfonsauren Kaliums verläuft ziemlich glatt (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1842; C. 92. II. 321), wenn man es mit 3 Tln. A. anführt u. $1\frac{1}{2}$ Tle. alkoh. Salzs. (von 25%) hinzufügt; die abgeschiedene Krystallmasse wird in 2 Tln. W. gelöst und abgekühlt; es scheidet sich *p*-Oxyphenylhydrazinchlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^1\text{N}^4\text{H}_2 \cdot \text{HCl}$, in farblosen Nadelchen ab; sl. in W., wl. in A. Reduziert in der Kälte FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Ag-Lsg. Die freie Base liefs sich nicht rein gewinnen. *p*-Oxyphenylhydrazinoxalat, $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{N}_2\text{H}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$, wird durch Kaliumoxalat in farblosen Blättchen abgeschieden. Nitroso-*p*-oxyphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^1\text{N}^4(\text{NO}) \cdot \text{NH}_2$, B. durch NaNO_2 aus dem rohen Chlorhydrat. Bräunliche Kryställchen von betäubendem, kopfschmerzerregendem Geruch; zers. sich nach etwa zehn Tagen zu einem braunen Harz. (J. pr. Chem. [2] 57. 201—4. 17/3. Lab. für Farbchemie und Färbereitechnik. Techn. Hochsch. Dresden.) RASSOW.

W. Hentschel, Zur Heumann'schen Indigosynthese. Bei der Darst. von Indigo aus Phenylglycin erhielt Vf. durch Kalischmelze 11,5% und durch Kalikalkschmelze 8,6% der Theorie. Zur Erklärung dieser mangelhaften Ausbeute versuchte er das HEUMANN'sche Schema (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 3043; C. 90. II. 787):



abzuändern. Diese anderen Hypothesen haben sich nicht als stichhaltig erwiesen, dagegen wurde beobachtet, daß immer eine große Menge des Phenylglycins unverändert bleibt und dann bei einer zweiten Schmelze neue Quantitäten Indigo liefert. Es verläuft also der Prozeß nach dem HEUMANN'schen Schema, aber als ein umkehrbarer Vorgang u. nur bis zu einem bestimmten, sehr engen Grenzwert. (J. pr. Chem. [2] 57. 198—201. 17/3. Privatlab. Seiffersdorf.) RASSOW.

W. Euler, *Über eine Synthese und die Konstitution des Isoprens.* (J. pr. Chem. [2] 57. 131—59. 17/3. — C. 98. I. 247.) RASSOW.

Marcel Delépine, *Isochinolin und Tetrahydroisochinolin.* Reines Isochinolin, C_9H_7N , hat F. 23° , Kp. 243° , ist hygroskopisch, bildet ein Hydrat mit 2 Mol. H_2O . Verbrennungswärme für 1 g: 8705,6 cal.; Mol. Verbrennungswärme 1123 Cal. (konst. Vol.), 1123,7 Cal. (konst. Druck); Bildungswärme:



Tetrahydroisochinolin, $C_9H_{11}N$, fl., Kp. 234° , zieht an der Luft CO_2 an, Verbrennungswärme für 1 g: 9125,95 cal., Mol. Verbrennungswärme: 1213,75 Cal. (konst. Vol.), 1215,0 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme:



In einer Tabelle stellt Vf. die bei der Best. der Bildungswärme der Chlorhydrate und die bei Zusatz von einem zweiten Mol. HCl erhaltenen Werte zusammen und vergleicht dieselben mit den entsprechenden Zahlen für Benzylamin, Methylanilin u. Hydrochinolin. Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende Resultate: Schmelzwärme des Isochinolins: +1,34 Cal., Hydratationswärme: 0,94 Cal., Lösungswärme des Tetrahydroisochinolins: +3 Cal. Beim Ersatz des Isochinolins im Chlorhydrat durch KOH werden bei 20° 8 Cal. entwickelt. Die für das flüssige Isochinolin berechnete Bildungswärme: -34,84 Cal. ist der für Chinolin ermittelten Zahl -32,8 Cal. sehr nahe. In den Salzen ist derselbe Parallelismus vorhanden. Die Hydrierung bewirkt dagegen eine größere Wärmeentwicklung:



(anstatt $2 \times 16,6$ Cal.). Besonders in den Salzen ist ein großer Unterschied der Hydrate der beiden Basen zu bemerken. Während Hydrochinolin sich dem Anilin nähert, ist Hydroisochinolin mit stärkeren Basen, wie Benzylamin, vergleichbar. Wie außerdem die Bildungswärme des Benzylamins (+2,0) größer ist als die des Methylanilins (-3,4), so ist auch die des Hydroisochinolins (+13,2) größer als die des Hydrochinolins (+0,4). (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1033—36. [4/4.*].) HESSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Reinhold Walther und Artur Schlossmann, *Über eine neue Methode der Desinfektion.* (Unterss. aus dem org. Lab. der techn. Hochschule zu Dresden. XXIII.) Allgemeiner Teil von A. SCHLOSSMANN. Vf. gibt eine Übersicht über die modernen Theorien der Infektion und Desinfektion und präzisiert die Eigenschaften, die man von einem Desinfektionsmittel verlangen muß, das dort zur Anwendung kommen soll, wo man nicht mit Hitze desinfizieren kann. — Spezieller Teil von R. WALTHER. Vf. bespricht ausführlich die verschiedenen Sterilisations- und Desinfektionsmethoden und kommt auf die besonders wertvollen Eigenschaften des Formaldehyds. Er kritisiert die Anwendung dieses Mittels unter Benutzung von Lampen und die TRILLAT'sche und SCHERING'sche Methode der Verwendung in Dampfform. Um mit

Formaldehyd in Leg. infizierte Räume desinfizieren zu können, hat Vf. die Leg. dieses Mittels mit einer hygroscopischen Substanz (Glycerin) vermischt; dieses „Glyko-formal“, durch kräftig wirkende App. zu feinem Nebel zerstäubt, bewirkt in kurzer Zeit (höchstens drei Stunden) unter sehr schwierigen Bedingungen eine erfolgreiche Desinfektion. (J. pr. Chem. [2] 57. 173—97. 17/3. [17/3.] Dresden.) RASSOW.

Paul Sorauer, Antwort auf Frank's Artikel: „Eine neue Kartoffelkrankheit.“ (Vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 403; C. 97. II. 872.) Vf. weist nach, daß FRANK die Bezeichnung: „Kräuselkrankheit“ noch für einen bestimmten Symptomenkomplex gelten läßt, welchen Vf. bei Unters. des ihm zugänglich gewesen Materials von Early Blight nicht gefunden hat. Der Early Blight ist eine ausgesprochene Pilzkrankheit, die nach den zahlreichen amerikanischen Berichten durch Bespritzen mit Kupferpräparaten ebenso erfolgreich bekämpft werden kann, wie der Late Blight (unsere Phytophthorakrankheit). Unser Pilz erzeugt ganz reine Krankheitsherde auch auf jungen Blättern von Pflanzen, die mit der Kräuselkrankheit nichts zu thun haben. Der Inhalt der Erwiderung ist sonst rein botanisch. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 236—42. 22/3. [27/12. 97.]) PROSKAUER.

Balland, Nudeln. Nach einleitenden Bemerkungen über die Entw. der französischen Nudelindustrie und Herstellungsweise dieser Nahrungsmittel bringt Vf. eine Anzahl Analysen dieser Fabrikate aus verschiedenen Jahren und von verschiedener Provenienz. Aus diesen Analysen geht hervor, daß die französischen Fabrikate — aus algerischem Getreide hergestellt — an Güte und Nährwert den äußerlich schöneren italienischen Prodd. überlegen sind. Zum bequemeren Vergleich ist je eine Analyse von Reisgries, ausländischem Tapioca u. solchem in Frankreich aus Kartoffeln bereiteten angefügt.

100 Tle. Substanz enthalten:	H ₂ O	N	Fett	Stärke	Cellulose	Asche
Makaroni 1895	11,60	10,98	0,45	76,05	0,28	0,64
Makaroni 1896	12,10	12,10	0,85	74,27	0,33	0,25
Makaroni 1897	12,00	10,89	0,65	75,70	0,26	0,50
Nudeln 1897	11,90	11,58	0,60	75,21	0,26	0,45
Fadennudeln 1896	10,90	11,74	0,50	75,74	0,38	0,74
Fadennudeln 1897	10,00	12,51	0,80	75,51	0,28	0,90
Italienische Nudeln 1896	12,20	12,12	0,35	74,61	0,18	0,54
Italienische Nudeln 1897	10,40	12,51	0,80	75,23	0,30	0,76
Gries 1895	9,20	13,50	0,85	75,45	0,50	0,50
Gries 1896	9,20	10,42	0,55	78,63	0,45	0,75
Gries 1896	10,50	12,74	1,00	74,61	0,50	0,85
Gries 1897	10,50	11,96	0,60	75,79	0,50	0,65
Reisgries 1898	10,80	7,34	0,30	80,96	0,40	0,20
Tapioca (ausländ.) 1897	12,80	—	0,20	86,88	0,08	0,04
Tapioca (inländ.) 1897	16,00	0,45	0,15	82,95	—	0,45

(J. Pharm. Chim. [6] 7. 328—30. 1/4.)

DÜSTERBEHN.

Ed. v. Freudenreich, Über die Erreger der Reifung der Emmenthaler Käse. (Forts. z. S. 952.) Vf. teilt eine Reihe von Verss. mit, die an verschiedenen, aus sterilisierter Milch durch Einsaat von Kulturen von Milchsäurefermenten, verflüssigenden Bacillen, den erwähnten anaëroben Bakterien, allein oder vereint, erzeugten Käsen ausgeführt worden waren. Dieselben sprechen dafür, daß die Milchsäurefermente eine Hauptrolle bei der Reifung spielen; auf eine Vereinigung der Milchsäurefermente mit verflüssigenden Bacillen kommt es dabei nicht an. Die Prüfung vollzog sich ferner unter Ausschluss der sog. Tyrothrixarten, da dieselben in den gereiften Partien

und auch an der Oberfläche der Käse nicht nachzuweisen waren. Eine Beteiligung der anöroben Bakterien stellt Vf. in Abrede. (Schluß folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 223—30. 22/3. Bakter. Lab. Molkereischule Rütli.) PROSKAUER.

Ed. v. Freudenreich, *Über die Erreger der Reifung der Emmenthaler Käse*. (Schluß zu vorst. Ref.) Die Milchsäurefermente, besonders die aus Käsen isolierten, besitzen die Fähigkeit, das Casein zu l. und zu zersetzen. Angesichts dieser Tatsache und des Nachweises von Milchsäurefermenten in ungeheurer Anzahl im reifen Käse, während andere Bakterienarten, wie Thyrothrixbacillen eigentlich nur sehr spärlich vorkommen, bezweifelt Vf. nicht mehr, daß man die Erreger der Reifung bei Hartkäsen unter den Milchsäurefermenten zu suchen hat. Bei den Weichkäsen dagegen nehmen an der Reifung außerdem noch *Oidium lactis* und wohl auch Hefepilze teil. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 276—84. 1/4. Bakt. Lab. Molkereischule Rütli.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

B. Brauns, *Über Polymorphie und die optischen Anomalien von chlor- und bromsaurem Natrium*. Vf. erhielt aus stark übersättigten Lsgg. vor chloresurem Natrium bei ruhiger Verdunstung zwei doppeltbrechende Modifikationen, aus bewegten Lsgg. schwerer lösliche reguläre Krystalle. Von den doppeltbrechenden Modifikationen ist die eine optisch einaxig rhomboedrisch, die andere optisch zweiaxig und wahrscheinlich rhombisch, beide halten sich nicht, sondern werden rasch regulär. K liefte sich mikrochemisch nicht nachweisen, so daß also keine Mischkrystalle vorliegen. Indem Vf. seine Unterss. auf bromsaures Natrium, salpetersaures Natrium u. Mischkrystalle ausdehnte, gelangte er zu folgenden Resultaten: Chloresures Natrium kann aus seiner reinen Lsg. regulär u. rhombisch, aus gemischter Lsg. auch rhomboedrisch, salpetersaures Natrium mit bromsaurem gemischt rhombisch und rhomboedrisch krystallisieren. Wenn wir von den beiden anderen rhombischen Modifikationen des salpetersauren Natriums absehen, so können wir die drei Salze in folgende isodimorphe Gruppen ordnen:

NaClO_3	NaBrO_3	NaNO_3
Regulär-tetartoedrisch	Regulär-tetartoedrisch	Regulär
Rhomboedrisch	Rhomboedrisch	Rhomboedrisch
Rhombisch	Rhombisch	Rhombisch

Stabil ist hiervon die reguläre Modifikation von NaClO_3 und NaBrO_3 , und die rhomboedrische Modifikation von NaNO_3 , die anderen sind labil, u. von NaClO_3 sind die rhomboedrische u. rhombische Modifikation für sich allein beobachtet, von NaBrO_3 nur die rhombische; die übrigen Modifikationen sind nur in Mischungen bekannt, die Verbb. sind zum Teil kryptodimorph. — Wegen der vom Vf. genau untersuchten optischen Anomalien der Mischkrystalle von chlor- u. bromsaurem Natrium muß an dieser Stelle auf das Original verwiesen werden. (Jahrb. f. Mineral. 1898. I. 40—59. Gießen.) HAZARD.

K. Busz, *Calcit, Hornblende, Andesin aus dem Siebengebirge*. Calcit von klarer Beschaffenheit und weingelber Farbe fand sich in Hohlräumen eines Basaltes, deren Wandungen durch trüb weißen Phillipsit bedeckt waren. Die Krystalle stellen sehr steile, am Ende durch zwei Rhomboeder abgestumpfte Skalenöeder vor. — Im An-

desit der Wolkenburg fand sich ein sehr großer Krystall von Hornblende, welches Mineral bis jetzt aus dem Siebengebirge nach dem Vf. noch nicht bekannt ist. — Andesin entdeckte Vf. in einem Einschlusse des Andesits vom Stenzelberg. Der Einschluss war wahrscheinlich granitischer Natur u. enthielt einen eben mit Andesin ausgekleideten Hohlraum. Die Andesinkrystalle besitzen theils lebhaften Glanz, theils sind sie mit einer mattweißen Kruste bedeckt, sie sind nach dem Brachypinakoid flach tafelförmig u. weisen stets Zwillingsbildungen auf. Ihre Flächen sind korrodiert. D. 2,66. (Jahrb. f. Mineral. 1898. I. 35—39. Münster.) HAZARD.

A. Lacroix, *Ktypeit, eine neue Form des Calciumcarbonates*. Ausser den bisher bekannten zwei Modifikationen des Calciumcarbonates, Kalkspat und Aragonit, hat Vf. in dem seither für Aragonit gehaltenen Karlsbader Sprudelstein und in dem Erbsenstein von Hammam-Meskoutine (Algerien) eine neue dritte nachgewiesen. Gewöhnlich bestehen die Erbsensteine — wie beispielsweise der von VICHY — ausschließlich aus faserigem Aragonit, dagegen erweisen sich die emailweißen Schalen des oben genannten Vorkommnisses u. Mikr. bei gewöhnlichem Lichte als eine durchaus homogene M. Bei parallel polarisiertem Licht zeigt sich ein schwarzes Kreuz, dessen unregelmäßige Umrisse an das bei Stärkekörnern erkennbare erinnern. Der bei konvergentem Licht in dunkel bleibenden Partien erhaltene positive Axenwinkel beträgt etwa 50°, u. das Lichtbrechungsvermögen ist ziemlich schwach, während Calcit u. Aragonit bekanntlich außerordentlich stark lichtbrechend u. optisch negativ sind. Bis zu beginnender Rotglut erhitzt, dekrepitiert ein derartiger Pisolith unter einem heftigen Knall. Die auf diese Weise erhaltenen sehr dünnen Schalen zeigen, in Canadabalsam eingeschlossen, den Beginn der Umwandlung in Kalkspat, welche Umwandlung man durch dauerndes Erhitzen zu einer vollständigen machen kann. Mit dem Hammer schwach angeschlagene Stücke gehen, vorsichtig erhitzt, in Kalkspat, über, ohne ihre Struktur einzubüßen, u. ähneln alsdann einem Rogensteine. D. ist wegen der innigen Durchtränkung mit Aragonit nicht sicher zu ermitteln, erreicht jedoch keinesfalls diejenige des Kalkspates. Als Ursache des Zerspringens beim Erhitzen sieht Vf. innere Spannungsverhältnisse an, nicht Folgen von molekularer Umlagerung, denn es gelang ihm, Schalen von zerplatzten Pisolithen aufzufinden, die keinerlei Umänderung aufwiesen. Die Ursachen des eigentümlichen optischen Verhaltens des Minerals können darin zu suchen sein, daß dasselbe ein doppeltbrechendes Kolloid vorstellt, es könnte aber auch sein, daß dieselben auf der innigen Durchtränkung mit Aragonit beruhten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. I. 602—5. [21/2].) HAZARD.

G. T. Prior und L. J. Spencer, *Über die Identität von Andorit, Sundtit und Webnerit*. 1892 beschrieb KRENNER (deutsch referiert Z. Krystall. 23. 497—99) aus Felsöbánya ein rhombisches Silbererz von der Zus. $2\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ u. bezeichnete dasselbe als Andorit. Am 9. Dezember desselben Jahres benannte BRÖGGER (Förhandlinger i Videnskabs Selskabet i Christiania for 1892) ein rhombisches Silbererz von Oruro in Bolivia als Sundtit und gab als dessen Formel $(\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Fe})\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ an. 1894 endlich veröffentlichte STELZNER (Z. Krystall. 24. 125—27) die Resultate der Unters. eines gleichfalls von ORURO stammenden silberhaltigen Zinkenits und gab demselben den Varietätennamen Webnerit, sowie die Formel $2\frac{1}{2}(\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3) + \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. Die Vff. geben die Beschreibung ihrer sorgfältigen u. eingehenden chemischen u. krystallographischen Unters. aller drei mit so verschiedenen Namen belegten Mineralepezies u. stellen dadurch deren Identität fest, so daß aus Prioritätsgründen lediglich der Name Andorit festzuhalten ist. Das so bezeichnete Mineral ist rhombisch (0,6771 : 1 : 0,4458), dunkel stahlgrau, undurchsichtig, mit prachtvollem Metallglanz, schwarzem, glänzendem Strich, mattem Pulver, ohne Spaltbarkeit u. mit glänzendem,

muscheligen Bruch. Härte $3\frac{1}{4}$, D. 5,35. Zus. $2\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3 = \text{PbAgSb}_3\text{S}_8$. (Z. Krystall. 29. 346—60. London.) HAZARD.

Ad. Carnot, *Über die natürlichen Phosphate*. Vf. kann sich der Theorie von LASNE über die B. der Phosphatlager durch Leg. u. Wiederausfällung der Apatite nicht anschließen (S. 790). Diese Phosphatlager sind vielmehr entstanden: 1. durch Anhäufung phosphatführender tierischer Überreste an den Meeresküsten und in den Lagunen; 2. durch Fixierung von CaF_2 aus dem Meerwasser auf den Phosphatlagerungen. Vf. hat F im Meerwasser nachgewiesen u. bestimmt u. im Laboratorium durch synthetische Verss. die Fixierung von F auf Knochen ausgeführt. (Ann. Chim. anal. appl. 3. 82—83. Febr. [9/2.] Paris.) HEFELMANN.

E. Ludwig u. V. Ludwig, *Die Eisensäuerlinge von Johannisbrunn in Schlesien*. Von den drei in Johannisbrunn befindlichen Mineralquellen wurde die „Marien“- und „Paula“-Quelle untersucht. In 10000 Tln. wurden gefunden:

	Marien- quelle	Paula- quelle		Marien- quelle	Paula- quelle
K_2SO_4	0,054	0,065	$\text{FeH}_2\text{C}_2\text{O}_6$	0,991	0,804
Na_2SO_4	0,135	0,114	$\text{MnH}_2\text{C}_2\text{O}_6$	0,012	0,020
NaCl	0,026	0,030	Al_2O_3	0,001	0,002
Na_3PO_4	0,008	0,005	SiO_2	0,705	0,775
NaHCO_3	1,424	1,824	Organische Subst.	0,044	0,041
LiHCO_3	Spur	Spur	Freie CO_2	27,909	30,474
$\text{CaH}_2\text{C}_2\text{O}_6$. . .	6,156	9,619	D.	1,001344	1,00188
$\text{SrH}_2\text{C}_2\text{O}_6$. . .	0,004	0,013	Temperatur. . . .	9,1° C.	8,7° C.
$\text{BaH}_2\text{C}_2\text{O}_6$. . .	0,002	0,004			

Der Ort Johannisbrunn liegt auf Kulmterrain; die Grenze zwischen Kulm und Devon würde nach RÖMER und CAMERLANDER ca. 12 km in westlicher Richtung von genanntem Ort entfernt sein. (Wien. klin. Wochenschr. 11. 207—10. Wien.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Dewar, *Flüssige Luft als Hilfsmittel der Analyse*. Der Vf. beschreibt die Methode zur Abscheidung des Heliums auf dem Gase der King's Well zu Bath, über welche schon früher (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 183. 186; C. 98. I. 175.) berichtet worden ist. Der Wärmeschutz durch einen Vakuummantel wird noch verbessert, wenn man den Mantel mit Magnesia oder gepulverter Kohle ausfüllt. Die Verdunstung von fl. Luft erfolgt, wenn der Vakuummantel leer ist, schneller, als wenn er Magnesia oder Kohle bei gleicher Evakuierung enthält. Läßt man Luft in die drei Mäntel, so erfolgt die Verdunstung rascher in den Gefäßen, deren Mäntel neben Luft Magnesia oder Kohle enthalten, als in den nur durch den Luftmantel geschützten Gefäßen. (Pharm. J. Transact. [4] Nr. 1450. 353. 9/4.) BODLÄNDER.

J. Pattinson u. H. S. Pattinson, *Über die Trennung und Bestimmung des Arsens*. Arsensulfid ist in k. konz. Salzs. von D. 1,16—1,17, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, vollständig unl. und kann aus einer solchen Leg. durch Schwefelwasserstoff frei von Blei, Kadmium, Zinn, Antimon und Wismut gefällt werden. Silber und Kupfer bleiben nur dann in Leg., wenn sie in sehr kleinen Mengen zugegen sind, Quecksilber, Platin u. Gold fallen auch aus sehr konz. Salzs. als Sulfide. Hat man einen Nd. der Sulfide von Zinn, Arsen und Antimon, so löst man ihn in gelben Schwefelammon und gießt die Leg. in viel Salzs. von D. 1,16 unter bestän-

digem Umrühren. Da die Legg. von Sulfantimoniten und Sulfarseniten leicht Sauerstoff absorbieren, so daß beim Ansäuern das Schwefelarsen nicht vollständig ausfällt, muß man die Legg. sofort nach der Darst. in die Salzs. gießen, und die saure Lsg. muß in einem Schwefelwasserstoffstrom auf etwa 45° erwärmt werden. Man kann das Schwefelarsen durch Papier filtrieren und aus dem Filtrat Zinn und Antimon durch Verd. mit W. fällen.

Zur Bestimmung von Arsen in Eisen- und Manganerzen schließt man das Erz mit konz. Salzs. unter Zusatz von etwas W. auf, filtriert vom unl. Rückstand, versetzt mit einer konz. Lsg. von Zinnchlorür, bis der Farbumschlag den Übergang des Ferrisalzes in Ferrosalz anzeigt, und fällt das Arsen durch Schwefelwasserstoff. Man filtriert das Arsensulfid durch Asbest und wäscht mit einem Gemisch von 5 Teilen Salzs. mit 2 Teilen Schwefelwasserstoffwasser und zuletzt mit W. Im käuflichen Antimon bestimmt man das Arsen durch Aufg. in Salzs. u. Kaliumchlorat in der Kälte, Zusatz von Salzs. D. 1,16 und Zinnchlorür bis zur Entfärbung und Fällung durch Schwefelwasserstoff. — Kleine Mengen von Arsen bestimmt man, indem man den Nd. von Arsensulfür durch Asbest filtriert u. mit konz. Schwefels. so lange erwärmt, bis sich der Nd. gelöst hat u. Schwefelwasserstoff u. schweflige S. vollständig aus der Lsg. entfernt sind. Arsen verflüchtigt sich dabei durchaus nicht. Man verd. die Lsg. mit W., neutralisiert nahezu mit konz. Natronlauge, vollständig mit Natriumdicarbonat und titriert mit Jodlsg. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 211—14. 31/3. Newcastle Section [17/3.*].)

BODLÄNDER.

L. de Saint-Martin, *Über die Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd in der Luft und im normalen Blute*. GAUTIER hat in seiner Arbeit über Kohlenoxydbestimmung in der Luft (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 871; C. 98. I. 961) angegeben, daß die vom Vf. vorgeschlagene Methode für sehr geringe Mengen nicht brauchbar sei, und daß bei Anwendung derselben Acetylen u. andere KW-stoffe mit als Kohlenoxyd gerechnet werden. Vf. führt aus, daß dies nicht der Fall sei, da die Kontraktion durch Explosion des Gasgemisches nur für Kohlenoxyd die Hälfte der gebildeten Kohlens., für die KW-stoffe dagegen $\frac{3}{4}$ bis das Doppelte betrage. Bezugnehmend auf die Arbeit von DEGREG und NICLOUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 758 u. 746; C. 98. I. 898 u. 904) über die Ggw. von Kohlenoxyd im Blut solcher Tiere, welche Chlf. eingeatmet haben, erinnert Vf. daran, daß nach seinen Beobachtungen das normale Blut solcher Tiere, welche in großen Städten gelebt haben, stets Spuren von Kohlenoxyd enthalte. Durch neue Verss. stellt Vf. fest, daß das Kohlenoxyd, welches im Vakuum mit Hilfe von organischen SS. isoliert wurde, nicht etwa erst durch die Einw. der letzteren entstehe. Um kleine Mengen von Kohlenoxyd im normalen Blute zu bestimmen, muß letzteres unbedingt zweimal im Vakuum erschöpft werden; einmal für sich, um alle anderen Gase zu eliminieren, das zweite Mal bei Ggw. von Weins., um das Kohlenoxyd zu erhalten. Unterläßt man dies, wie DEGREG und NICLOUX es gethan haben, und untersucht nur das Reduktionsvermögen des gesamten Gases, so rechnet man hierbei thatsächlich die KW-stoffe mit als Kohlenoxyd. Die von den genannten Autoren erhaltenen Zahlen sind daher viel zu hoch, und der Schluß, daß die Kohlenoxydmenge im Blut durch Einatmen von Chlf. zunehme, ist infolge dessen bestreitbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1036—39. [4/4.*].)

POSNER.

Henry J. Horstman Fenton, *Maßanalytische Bestimmung des Natriums*. (J. Chem. Soc. London 73. 167—74. März. — C. 98. I. 688.)

BODLÄNDER.

Rudolf L. Leffler, *Notiz über die maßanalytische Bestimmung des Chroms*. Nach der Methode von GALBRAITH wird Chrom im Eisen bestimmt, indem man die Probe in verd. Schwefels. l., das Ferrosalz durch Permanganat zu Ferrisalz oxydiert,

dann das Chrom durch Permanganat zu Chroms. oxydiert, vom Mangannnd. abfiltriert, und die Chroms. auf Zusatz von Ferrosulfat durch Kaliumpyrochromat titriert. Diese Methode giebt auch bei Abwesenheit von Chrom immer einen gewissen Verbrauch von Ferrosalz, der um so höher ist, je mehr Schwefels. bei der Auflösung verwandt wurde, und je mehr Permanganat nach der Oxydation des Ferrosulfats zugesetzt wird. Wahrscheinlich wird durch den Überschufs der Schwefels. und des Permanganats etwas Mangansuperoxyd als solches oder in Form einer anderen oxydierenden Verb. in *Lsg.* gebracht. (Chem. News 77. 156—57. 7/4.)

BODLÄNDER.

J. Pattinson u. H. S. Pattinson, *Über die Bestimmung des Zinns*. Zur Bestimmung des Zinns im käuflichen Antimon erhitzt man etwa 6 g der gepulverten Probe mit 75 ccm Schwefels. D. 1,83 über einer Bunsenflamme. Nachdem die Probe vollständig in *Lsg.* gegangen ist, läßt man abkühlen. Es scheidet sich dabei die Hauptmenge des Antimons in Form von Nadeln als Antimonpentasulfat $Sb_2(SO_4)_3$ ab. Man filtriert an der Luftpumpe durch Asbest und wäscht den Nd. viermal an der Luftpumpe mit Schwefels. D. 1,83 aus. Filtrat und Waschl. verdünnt man mit etwa dem dreifachen Volum W. und neutralisiert nahezu mit Ammoniak. Die *Lsg.* enthält nur etwa 0,03 g Antimon, aber, mit Ausnahme des Bleies, die Verunreinigungen des Antimons vollständig. Man versetzt mit Schwefelammonium, filtriert die *Lsg.* der Sulfosalze von den unl. Sulfiden und fällt die Sulfide von Zinn, Arsen u. Antimon aus dem Filtrat durch verd. Schwefels. Man filtriert die Sulfide ab, wäscht u. l. sie in konz. bromhaltiger Salzs. Nach Zusatz von Oxals. bis zur Sättigung fällt man aus der sauren *Lsg.* nach CLARKE die Sulfide von Antimon und Arsen durch H_2S in der Wärme. Das Filtrat, welches alles Zinn enthält, wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Schwefelammonium und darauf mit Essigs. versetzt, und das Zinnsulfid wird abfiltriert und als SnO_2 gewogen. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 214—15. 31/3. Newcastle Section. [17/3.*].)

BODLÄNDER.

W. Herbig, *Über einheitliche Untersuchungsmethoden in der analytischen Praxis, insbesondere über Bestimmung der Verseifungszahl*. (Forts. von S. 859). In längeren Ausführungen wendet sich Vf. gegen die von HENRIQUES behauptete Angreifbarkeit ungesättigter Alkohole, wie sie in Fetten u. Wachsarten vorkommen können. Die Angreifbarkeit ist durchaus noch nicht sicher bewiesen, während Vf. für den in Fetten vorkommenden ungesättigten Alkohol Cholesterin nachweisen konnte, daß derselbe bei 2stünd. Behandlung mit konz. Lauge bei 100° unter Druck nicht angegriffen wird. Bei Festsetzung eines einheitlichen Verseifungsverfahrens bringt Vf. folgendes Verf. in Vorschlag: 1,5 bis 2,5 g Subst. werden in einem Erlenmeyerkölbchen aus Jenenser Glas SCHOTT u. GEN. Marke 100 in 30 ccm PAe., gewöhnliche Fette in niedriger, Wachsarten in höher sd. (bei 100°) gel., dazu 40 ccm $\frac{1}{2}$ N.-KOH-*Lsg.* (wasserfreie) gegeben u. 5—10 Minuten gekocht am Rückflußkühler (Kühler eingeschliffen). Als dann wird mit 50 ccm neutralem absoluten A. versetzt, ev. wieder bis zur klaren *Lsg.* erwärmt, dann unter Zusatz von 1 ccm 0,1%ig. Phenolphthaleinlg. mit $\frac{1}{2}$ N.-HCl bis zum Farbumschlag in Gelb zurücktitriert. Die Abmessung der Lauge erfolgt mit der Bürette; Ablesungen 5 Minuten nach dem Einlassen der Fl. Blinder Vers. unter genau gleichen Bedingungen. — Soweit bei dem alten Verseifungsverf. verblieben werden soll, möchte sich Vf. den Vorschlägen HEFELMANN's anschließen (C. 97. II. 436). (Z. öffentl. Ch. 4. 257—68. 24/3. [Sept. 1897.] Chemnitz. Techn. Staatslehranstalten.)

HEFELMANN.

P. Soltsien, *Zur Kennzeichnung der Margarine*. Vf. möchte die Verwendung von Sesamöl zur Darst. von Margarine nach wie vor empfehlen, zur Kennzeichnung derselben aber außerdem, statt daß sie gar nicht oder mit anderen Dingen (z. B. mit Palmöl) gefärbt wird, eine obligatorische Färbung gerade mit Curcuma befür-

worten. Curcuma ist sehr ergiebig u. beeinträchtigt in Gebrauchsverdd. den Geschmack der Margarine keineswegs. Zur Zeit wird Curcuma zur Butterfärbung kaum verwendet, u. wer heute noch Butter mit Curcuma färbt, wird es dann sicher unterlassen, wenn Curcuma zur Kenntlichmachung der Margarine vorgeschrieben wird. Curcuma ist von dem färbenden Stoffe des Sesamöles leicht zu unterscheiden, abgesehen von der bekannten B_2O_3 -Rk. des Curcumafarbstoffs. Von der Furfurolsalzsäurerk. des Sesamöles weicht die Curcumasalzsäurerk. dadurch ab, daß erstere beim Verd. mit W. beständig ist, letztere aber nicht nur an und für sich bald verschwindet, sondern besonders beim Verd. mit W. Curcuma giebt ferner mit saurer $SnCl_2$ -Lsg. die karminrothe Färbung schon in der Kälte, während sie sich in der Wärme verliert; die Rk. mit Sesamöl tritt hingegen gerade erst in der Wärme ein. (Pharm. Ztg. 1898. 135; Z. f. öffentl. Ch. 4. 269. 70. [21/1.* Erfurt].) HEFELMANN.

L. Hugonnet. *Über eine neue Weinverfälschung: Weissweine, dargestellt mit Hilfe von Kaliumpermanganat.* Bei der Aschenbestimmung eines Weines von einer Zusammensetzung, die in Bezug auf das Verhältnis der S. u. des A. einerseits, zu dem des Glycerins u. A. andererseits u. auch in mancher anderen Beziehung auffällig erscheint, fand Vf. einen Gehalt von 0,59; 0,58 g MnO pro Liter Wein, Werte, die er nach zwei verschiedenen Bestimmungsmethoden erhalten hatte. Die Veraschung erfolgte sehr schnell; es hinterblieb aber an Stelle der gewöhnlichen weissen oder grauen Aschen, ein schwammiger, tief braunroter Rückstand, der alle Charakteristika des Manganoxydoxyduls u. nach dem Auflösen in SS. die Rkk. des Mn zeigte. Vf. erklärt diesen Befund damit, daß es sich hier um einen Rotwein oder noch wahrscheinlicher um einen Tresterwein handle, der durch Tierkohle und $KMnO_4$ entfärbt sei, ein Verf., welches in großem Mafsstabe von den Weinproduzenten ausgeübt werde, seitdem die Weissweine vom Publikum vorgezogen u. dementsprechend besser bezahlt werden. Er giebt vorläufig zur Erkennung derartiger Weine folgende Methode an: 10 ccm Weisswein versetzt man mit 1–2 ccm Natronlauge und 1 ccm käuflichen H_2O_2 . Beim Umschütteln nimmt die Fl. augenblicklich eine intensiv mahagonirothe Färbung an. Für den Fall, daß kein H_2O_2 zur Stelle ist, zugefügt es auch, den in einem Glase befindlichen Wein mit einem Überschufs an Alkali zu mischen. Nach einer Ruhe von einigen Minuten erscheint auf der Oberfläche der Fl. eine geringe, tiefbraune Schicht, die allmählich nach der Tiefe zu zunimmt. Diese Farbenerscheinung wird durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes hervorgerufen; zugleich wird das gebildete Manganoxyd durch das Alkali in Freiheit gesetzt. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 321–23. 1/4.) DÜSTERBEHN.

G. Guérin, *Über die Gegenwart eines Alkaloids in natürlichen Weinen.* Veranlaßt durch die ihm bekannt gewordene, angebliche Vergiftungserscheinung, die nach dem Genuße eines Weines beobachtet war, hat Vf. eine Reihe guter Weine auf einen Gehalt an Alkaloid untersucht u. dabei eine Vermutung J. OSER's (Bull. Soc. Chim. Paris 10. 295; C. 69. 141–42) bestätigt. Letzterer hatte aus den durch Einflufs von Bierhefe entstandenen Gährungsprodd. des Zuckers ein Alkaloid von der Formel $C_{12}H_{10}N_4$ isoliert, dessen Chlorhydrat (im Vakuum getrocknet) eine weisse, hygroskopische, blätterige M., von brennendem, bitterem Geschmack, darstellt, die an der Luft sich bräunt. OSER nahm infolge dessen an, daß dasselbe Alkaloin in Wein, Bier etc. vorhanden sei.

Vf. führte seine Unterss. folgendermassen aus: 1000 ccm Wein, dem ein Krystall Weins. zugesetzt war, wurden durch Erhitzen auf dem Wasserbade vom A. befreit, nach dem Erkalten durch einen geringen Überschufs von KOH alkal. gemacht und darauf mit reinem Ä. ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten der äth. Lsg. hinterblieb ein Rückstand, der in einigen Tropfen, mit Schwefels. schwach angesäuerten W. wieder aufgenommen, mit den bekannten Alkaloidreagenzien Fällungen gab.

Dieser alkaloidartige Körper (in geringer Dosis wenigstens unschädlich) war immer zersetzlich und verharzte leicht an der Luft. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 323—24. 1/4.)

DÜSTERBEHN.

Adolf Jolles, *Über den Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn*. Vf. hat die Angabe von GLUZINSKI (Wien. Klin. Wchschr. 10. Nr. 52; cfr. auch KROKIEWICZ u. BATKO. *ibid.* 11. 173; C. 98. I. 905), wonach eine Gallenfarbstofflg., mit einigen Tropfen Formalin gekocht, eine smaragdgrüne Farbe annimmt, die auf Zusatz von HCl amethystblau wird, nicht bestätigt gefunden. Wahrscheinlich waren in der betreffenden Galle, mit der GLUZINSKI arbeitete, Spuren höher oxydierter Gallenpigmente (violett oder blau) enthalten, die durch Reduktion mit Formalin vorübergehend eine grüne Färbung zeigten. Die später von KROKIEWICZ u. BATKO (S. 905) publizierte Methode zum Nachweis der Gallenfarbstoffe, die als empfindliche Modifikation der EHRLICH'schen Methode mit Diazobenzolsulfos. bezeichnet wurde, kann Vf. ebenfalls nicht anerkennen; empfindlicher ist die Art der Rk., welche die beiden letztgenannten angeben, indem sie $\frac{1}{2}$ ccm einer 1%igen wss. Lsg. von Anilinsulfos. mit der Nitritlg. u. $\frac{1}{2}$ —1 ccm Harn durchschütteln, dann mit Salzs. versetzen u. schließlich mit W. verdünnen. Die rote, oder braunrote Farbe, welche nach Zusatz gallenfarbstoffhaltiger Harne zu einer Lsg. von Sulfanils. u. KNO₃ entsteht, ist für Gallenfarbstoffe nicht typisch, weil auch gallenfarbstofffreie Harne mit diesen Reagenzien braunrote Färbungen geben, zum teil herrührend von Phenol und phenolartigen Bestandteilen des Harnes. Charakteristisch für Gallenfarbstoffe ist nur die tiefviolette oder amethystviolette Färbung, welche auch bei mit W. stark verd. Gallen deutlich wahrgenommen werden kann. Vergleichende Verss. ergaben, daß die modifizierte Probe mit Diazobenzolsulfos. in wss. Gallenlsgg. etwa die gleiche Empfindlichkeitsgrenze, wie die von ROSIN (S. 963) modifizierte MARÉCHAL'sche Jodrk. besitzt. Weit weniger empfindlich erweist sich die Probe der Genannten zum Nachweise von Gallenfarbstoffen im Harn, u. steht sie hierin den Rkk. von HILGER, SALKOWSKI, HUPPERT etc. bedeutend nach. Einen Nachweis von geringen Gallenfarbstoffmengen im Harn hat Vf. früher veröffentlicht (Ztschr. physiol. Ch. 20. 460; C. 95. I. 1159.) (Pharm. Post 31. 141. 27/3. [16/3.*] Wien. med. Club.)

PROSKAUER.

John Moszczanski, *Neue Methode zur Bestimmung der Weinsäure*. Bei der Methode von GOLDENBERG werden durch den A. alle Stoffe gefällt, die in verd. Salzs. l. sind, beim Kochen mit Natriumcarbonat nicht gefällt und durch A. nicht ausgewaschen werden. Hierher gehören namentlich die Pektinsubstanzen, die bei der Titration des Nd. stören. Der Vf. bringt die Weinsäure durch Behandlung der Hefen etc. mit verdünnter Schwefelsäure und A. in Lsg., versetzt einen aliquoten Teil der Lsg. mit einer alkoh. Lsg. von Kaliumacetat, filtriert vom Kaliumsulfat und Monokaliumtartrat, wäscht mit konz. A. und titriert die Weins. im Nd. Die Methode ist schneller ausführbar als die von GOLDENBERG u. genauer als sie. Oxals. und Phosphors. stören bei dieser Methode die Genauigkeit, die erstere aber in geringerem Grade als bei der Methode von GOLDENBERG. Es scheint, daß jedes Mol. P₂O₅ in der Substanz die Resultate um 1 Molekül Weins. zu hoch erscheinen läßt. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 215—16. 31/3. New York-Section. [25/2.*])

BODLÄNDER.

Joh. Schäfer, *Zur Analyse weinsäurehaltigen Rohmaterials*. Zur Best. der Weins. in Weinhefen, Rohweinsteinen etc. wird allgemein die sogenannte „Salzsäuremethode GOLDENBERG“ angewandt. Dieselbe beruht darauf, daß die Weins. mit HCl freigemacht und dann durch Kochen mit überschüssigem Kalicarbonat in das neutrale Kalisalz übergeführt wird. Aus der konz. Lsg. des letzteren wird mittels Eisessig u. A. Weinstein ausgefällt. Derselbe wird dann nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit n-Natronlauge titriert. Differenzen in den Resultaten verschiedener Analytiker bei Anwendung dieser Methode veranlaßten den Vf., das Verf. noch ein-

mal genau zu studieren. Als Gesamtergebnis der Unters. ergab sich, daß bei der Titration des Weinstein's nur schwach rotes Lackmuspapier als Endindikator verwendet werden darf und nicht alkalisches Azolithminpapier. Die Titration ist beendet, sobald ein Tropfen einen schwach blauen Rand hervorbringt. Ferner darf der abgeschiedene Weinstein nicht längere Zeit unter der Flüssigkeit bleiben, sondern muß direkt nach der Ausfällung, welche unter kräftigem Rühren zu geschehen hat, abfiltriert werden, weil sich bei längerem Stehen ein Körper mit ausscheidet, der ebenfalls Natronlauge verbraucht. Diese Ausscheidung fällt jedoch fort, wenn man das zu untersuchende Material von vornherein mit einer Alkoholäthermischung extrahiert. (Chem.-Ztg. 22. 255—56 u. 269. 30/3. und 2/4. Nieder-Ingelheim. Lab. von C. H. BÖHRINGER SOHN.) MEYER.

Albert Brylinski, *Bestimmung des Indigos. Prüfung der Methode von J. Brandt* (C. 97. II. 813). Die Bestimmung des Indigotins durch sd. Anilin ist mit 2 Fehlerquellen behaftet. Einmal wird durch länger dauernde (3—4 Stdn.) Einw. von Anilin ein Teil des Indigotins zerstört (bis zu 30—40%), und andererseits enthält das aus Anilin krystallisierte Indigotin molekular gebundenes Anilin (ungefähr 10%). Da BRANDT nur ca. $\frac{1}{2}$ Stde. kocht, so können sich bei seiner Arbeitsweise die beiden Fehler ungefähr ausgleichen, so daß das Endresultat ein genügend genaues ist.

Essigsäuremethode. Dieselbe gründet sich darauf, daß sd. Eg. Indigotin in mäßigen Mengen auflöst, beim Verd. mit so viel W., daß 20—30%ige Essigs. entsteht, jedoch völlig wieder ausfallen läßt. Das Extrahieren mit Eg. dauert allerdings länger als mit Anilin, dafür sind die Resultate sehr genau. Man extrahiert in einem Soxhlet so lange, bis der Eg. farblos abläuft, läßt erkalten u. verd. mit dem vierfachen Vol. W., läßt kurze Zeit stehen, filtriert durch ein gewogenes Filter, wäscht mit sd. W., A. u. Ä. und trocknet bei 110°. Das Waschen mit A. u. Ä. hat den Zweck, Substanzen, welche durch den Eg. aus den Stopfen u. aus dem Filter extrahiert u. beim Verd. mit W. gefällt werden, wieder zu entfernen. Synthetischer Indigo der Bad. Anilin- u. Sodafabrik zeigte, nach dieser Methode analysiert, einen Gehalt von über 99% Indigotin. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1898. 33—39. Jan.-März. [30/12. 1897.])

MUHLERT.

Robert Arnstein, *Über die quantitative Bestimmung der Xanthinbasen im Harn.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. bestätigt die Angabe von SALKOWSKY, daß beim CAMERRE'schen Verf. der Silberniederschlag NH_3 , bzw. NH_4 -Verbb. enthält. Ein aus der Lag. reiner Harns. erhaltener Silbermagnesiand. enthielt mehr N, als der Harns. entsprach. Aber der N-Gehalt des Nd. ist trotzdem zur Best. der Harns. anwendbar, da beim Kochen mit MgO das Ammoniak entfernt wird. Dann ist die Stickstoffbest. in Übereinstimmung mit der angewandten Menge Harns. — Gute Resultate wurden auch beim Titrieren des durch Versäuerung des Harnsäurend. gewonnenen Ag mit Rhodanmonium erhalten. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 36. 257—58. 9/4.)

HESSE.

Goeltzer, *Über Papierprüfung.* Vf. kommt nochmals eingehender auf das in seiner früheren Arbeit (S. 964) erwähnte Verhalten von Wolle zu Jodzinkchloridlag. zurück. (Pharm. Ztg. 43. 255. 9/4.)

HESSE.

L. E. Andés, *Zur Prüfung von Rostschutzfarbenanstrichen.* Vf. wendet sich gegen das von LOESNER ausgearbeitete Verf. zur Prüfung von Rostschutzfarben, welches darin besteht, daß eine mit der betr. Farbe zweimal gestrichene und vier Tage getrocknete Eisenplatte der Einw. von h. Wasserdampf ausgesetzt wird. Sowohl der zweimalige Anstrich als auch die Trockenzeit sei ungenügend, vor allem aber sei die Anwendung h. Dampfes zu verwerfen, weil dieselbe den natürlichen Verhältnissen in keiner Weise entspreche. Noch deutlicher als bei Ölfarben, zeigt sich die Unbrauch-

barkeit der Methode bei Rostschutzfetten, welche durch den h. Dampf stets verflüssigt, emulgiert und so durchdrungen werden. Die einzig brauchbare Prüfungsmethode ist eine praktische Anstrichprobe unter natürlichen Verhältnissen. (Chem.-Ztg. 22. 282. 6/4.)

POßNER.

J. Treumann, *Dichtungsmittel für Fahrradpneumatiks*. Fünf vom Vf. unters. Dichtungsmittel (Gaaolin, Airholder, Fucosin, Fermatin u. Hermetin) erwiesen sich als neutrale oder alk. Fll., aus Dextrin-Zuckerlag., alk. Glycerinlag., Dextrinwasserglaslag., Wasserglas-Glycerinlag. bestehend. Die Mittel erscheinen geeignet, die Ventile zu verschmieren u. hierdurch wie durch Verschmierung der Pneumatiks u. Ablagerung von Satz an den Innenwandungen etwa nötig werdende Reparaturen zu erschweren. Herstellungs- und Verkaufspreis stehen in auffälligem Mißverhältnis. (Z. f. öffentl. Ch. 4. 268—69. 24/3. Hannover.)

HEFELMANN.

Technische Chemie.

H. Schreib, *Abwässer der Ammoniaksodafabriken*. Vf. repliziert auf die jüngste Erwiderung von JURISCH (S. 691) und hält seine früheren Einwände völlig aufrecht. (Z. f. angew. Ch. 1898. 274—75. 22/3. Bremen.)

HEFELMANN.

Emil Wohlwill, *Über Goldscheidung auf elektrolytischem Wege*. (Schluß zu S. 910.) Vf. geht weiter auf die Schwankungen des Niederschlagsäquivalentes ein, wie sie sich aus dem Vorhandensein dreiwertiger u. einwertiger Goldionen nebeneinander ergeben, und zeigt, wie man dieses Verhältnis durch die Versuchsanordnung willkürlich beeinflussen kann. Bei abnehmender Stromdichte gelingt es, in den Goldlagg. in immer steigendem Maße die einwertigen Goldionen zu vermehren, wodurch der Anodenverlust im Verhältnis zur Kathodenzunahme fortwährend wächst. Während bei Stromdichten von über 1500 Amp./qm der Wert des dreiwertigen Goldes beinahe erreicht wurde, liefs sich in der gleichen Goldlag. bei einer Dichte von etwa 1 Amp./qm eine starke Annäherung an den des einwertigen Goldes erkennen. Diese Vers. werden durch den Umstand kompliziert, daß sowohl an der Anode wie an der Kathode Gold nicht nur elektrolytisch, sondern auch rein chemisch in Lag. geht, was bei Anwendung sehr geringer Stromdichten das Resultat außerordentlich beeinflusst. Diese Löslichkeit des Goldes ist in hohem Maße abhängig von der Versuchstemperatur. Bei 68—71° erlitten zwei Goldbleche von der Größe der vom Vf. benutzten Versuchselektroden in einer Goldchloridlag. ohne Strom einen Verlust von je 0,0155 g pro Stunde. (Z. f. Elektrochemie 4. 421—23. 20/30. [Dezember 1897.] Hamburg.)

MEYER.

Laurence Pitblado, *Praxis des Cyanidverfahrens auf den Goldfeldern von Kolar in Indien mit besonderer Berücksichtigung der Anlage der Mysore Compagnia*. Die Erze sind quarzig mit wenig Pyrit. Die Extraktion der Schlieche und Schlämme, die nach der Amalgamation fallen, mit Cyankalium unterscheidet sich nicht wesentlich von der üblichen Methode. Das Gold wird aus den Laugen mit Zink gefällt. Die Ndd. beim Ausfällen werden destilliert und dadurch wird Quecksilber, welches vom Amalgamationsprozeß her in die Lauge gekommen ist, wieder gewonnen. Das Schmelzen und Raffinieren der gewonnenen Edelmetalle wird beschrieben. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 126—27. 28/2. Scottish Section. [25/1.*].)

BODLÄNDER.

G. T. Beilby, *Zehn Jahre Fortschritt des Cyanidverfahrens für die Extraktion von Gold*. Der Vf. giebt eine Übersicht über die Geschichte des Verf., insbesondere über die vorgeschlagenen und bewährten Verbesserungen, über die Kosten, über die Anwendung in den einzelnen Gebieten und deren stetige Zunahme seit der Ent-

deckung, über die Aussichten des Verfahrens für die Zukunft u. über die Methoden der Gewinnung von Cyankalium. Es wird demnächst eine größere Anlage zur Darst. von Cyanid aus dem Stickstoff der Luft nach dem elektrischen Verf. von READMAN in Betrieb gesetzt, durch welches der Preis des Cyankaliums sehr erheblich — auf 5 d. das englische Pfund — herabgesetzt werden wird. Es wird eine Zusammenstellung der gesamten Litteratur über das Verf. vom Jahre 1806—1897 gegeben. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 130—38. 28/2. Scottish Section. [25/1.*]) **BODLÄNDER.**

Chas J. Ellis, *Notizen über die Prüfung von Golderzen etc. auf ihre Behandlung nach dem Cyanidverfahren.* Die sehr eingehenden Vorschriften für die Begutachtung von Erzen in bezug auf die Anwendbarkeit und die Art der Ausführung des Cyanidverfahrens lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 127—30. 28/2. Scottish Section. [25/1.*]) **BODLÄNDER.**

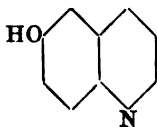
Noch eine Nutzbarmachung der Hefe als Nahrungsmittel. Im Anschluß an die Mitteilungen betreffend die Verff. von PEETERS und GOODFELLOW (vgl. S. 964) wird über die Vers. von SIEBEL berichtet, welche bezwecken, aus der Hefe ein der Milch ähnliches Nahrungsmittel zu bereiten. Bierhefe wird, nachdem sie in der üblichen Weise mit oder ohne Zusatz von kohlensaurem Ammon gewässert ist, gut abgepresst und teilweise getrocknet. Sodann wird sie mit ungefähr einem Viertel Traubenzucker u. etwas feiner Stärke zusammengerieben, wobei die vorher trockenen und festen Bestandteile sich zu einer sirupartigen Masse vereinigen, die sowohl nach Konsistenz und Ansehen, als auch in der Zus. mit kondensierter Milch eine große Ähnlichkeit hat. Den so hergestellten Sirup, der auch in Form von Pulver oder Tabletten hergestellt werden kann, nennt der Erfinder *Hefenzucker*. Die mit W. aus dem Präparat hergestellte Emulsion hofft er an Stelle von entrahmter Milch vielfach verwenden zu können. In der chemischen Zus. sind beide nicht unähnlich, was jedoch nicht ausschlaggebend ist.

	Aufgelöster Hefenzucker	Entrahmte Milch
Wasser	82,3%	88,5%
Eiweißstoffe	6,5 „	4,1 „
Zuckerstoffe	8,2 „	5,3 „
Fett	0,7 „	1,4 „
Stärkehaltige Bestandteile etc.	1,5 „	—
Asche.	0,8 „	0,7 „

Trocknet man den Hefenzucker bei einer genügend hohen Temperatur aus, so tritt eine teilweise Karamelisation ein, wodurch ein braunes, aromatisches Prod. erhalten wird, welches, mit sd. W. abgebrüht, ein Getränk liefert, das in Farbe, Konsistenz und Geschmack zwischen Kaffee und Schokolade, aber in bezug auf seinen Nährwert hoch über beiden stehen soll. Das Getränk soll anregend wirken wie Kaffee, ohne aber selbstverständlich dessen giftige Nebenwirkungen zu haben. (Wchschr. Brauerei 15. 162. 1/4.) **HAEFCKE.**

Jules Brandt, *Notiz über einige Körper, welche das β -Naphtol in der Erzeugung von Azofarben auf der Faser ersetzen können.* Es können nur solche Phenole in Betracht kommen, in welchen die Parastellung zum OH besetzt ist, da nur o-Azofarbstoffe genügend seifenecht sind. Doch kann das α -Naphtol, in geringen Mengen dem β -Naphtol zugesetzt, dazu dienen, die Nüancen zu vertiefen, speziell in Verb. mit α -Naphtylamin. Es erzeugt damit eine Puce, während β -Naphtol ein Granat giebt. Das 2,7-Dioxynaphtalin giebt sehr seifenechte Färbungen, was auf B. von Diazofarb-

stoffen zu deuten scheint. Doch haben einmal die mit den gebräuchlichen Aminen erzeugten Nüancen kein besonderes Interesse, und dann bräunt sich die alkal. Leg. desselben stark an der Luft.



Diesem Übelstand kann allerdings durch Zusatz von Glucose zu dem Bade abgeholfen werden. Verwendbar ist das nebenstehende p-Oxychinolin, welches dem β -Naphthol ganz analog konstituiert ist. Die alkal. Leg. desselben hält sich unverändert. Es kann mit Diazolagg. ohne Zusatz von Acetat bedruckt werden. — Es

geben: α -Naphthylamin ein trübes Rot; p-Nitranilin ein lebhaftes Orange; o-Nitranilin ein gelbes Orange; Benzidin ein braunes Granat; p-Toluidin, gekupfert, ein helles Cachou; Dianisidin, gekupfert, ein Violettblau. Hübsche Effekte lassen sich erzielen mit p-Kresol, bei genügender Seifenechtheit. α -Naphthylamin giebt ein braunes Gelb; p-Nitranilin Modegelb; p-Amidobenzaldehyd hell Modefarbe, gekupfert dunkler; Dianisidin, gekupfert, Grauviolett; Fuchsin modifarben; Benzidin sehr lebhaft gelbbraun. Ein Übelstand der p-Kresolfarben ist, daß sie ziemlich stark absublimentieren, und der stark anhaftende unangenehme Geruch des p-Kresols. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1898. 43—49. Jan.-März. [26/1.*]) MUHLERT.

L. Bloch u. Ed. Zeidler, *Paranitranilinrot und Weiß, durch Dämpfen geätzt auf Indigogrund* Die mit Indigo in der Kúpe gefärbte Ware wird mit einer β -Naphthollg. geflascht, welche chloresaures Natron und Acetat enthält. Die aufzudruckende Weißsätze enthält außer einer weiteren Menge NaClO_2 noch Ferrocyan-natrium und Weins., die Rotätze rotes Blutlaugensalz und Weins. Sehr kräftige Naphtholklotzen werden nicht mehr genügend weiß geätzt; es empfiehlt sich, nicht mehr wie 15—20 β -Naphthol auf 1 l Klotzfl. zu nehmen. Der Weißsätze kann man durch einen stärkeren Weinsäurezusatz gleichzeitig den Charakter einer Reserve für das Rot geben, wodurch sich sehr hübsche Effekte erzielen lassen. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1898. 50—56. Jan.-März. [23/2.*]) MUHLERT.

E. Brandenberger, *Paranitranilinrot dampfsätze auf Indigo*. Vf. ätzt gleichfalls (s. vorst. Ref.) mit NaClO_2 , K_2FeCy_6 u. Weins. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1898. 56 bis 57. Jan.—März. Versiegeltes Schreiben. Dep. 30/6. 97. [23/2.*]) MUHLERT.

E. Valenta, *Über Entwickler, welche an Stelle des Alkalis Ketone oder Aldehyde enthalten*. Vf. hat Verss. von LUMIÈRE und SEYEWITZ, welche dahin gehen, in gewissen Entwicklern für Bromsilbergelatineplatten, welche Natriumsulfit enthalten, die Alkalien durch Ketone oder Aldehyde zu ersetzen, wiederholt. Die Verwendung aromatischer Ketone ergab keine guten Resultate. Von den verschiedenen untersuchten Aldehyden u. Ketonen eignet sich das Aceton $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ am besten. Besonders das Pyrogallol giebt mit Acetonsulfitlg. einen guten Entwickler, welcher den Vorteil einer verhältnismäßig schwachen alkal. Rk. vor dem gewöhnlichen Pyrogallolsoda u. noch mehr vor dem Pyropottascheentwickler besitzt. Ferner ist vorteilhaft, daß man den Pyrogallacetonentwickler nochmals gebrauchen kann, ohne daß die Gelatineschicht gelb oder grün gefärbt würde. Vf. meint jedoch, daß trotz dieser Vorzüge der Pyroacetonentwickler kaum den jetzt gebräuchlichen Pyrosodaentwickler verdrängen werde, da einerseits der Preis zu hoch und außerdem der Geruch des Acetons vielen unangenehm ist. (Phot. Corr. 35. 125. Chem.-Ztg. Repertorium. 22. 92.)

HAEFCKE.

Albert Scheurer, *Baumwollbleiche. Die Anfänge der Sodableiche*. Das jetzt noch übliche Verf. zum Bleichen von Baumwollgewebe stammt aus dem Jahre 1837. Das wesentliche desselben ist die auf das Bäuchen mit Kalk nachfolgende Wäsche mit Soda. Das Verf. kam von Amerika und ist von DANA in einem 1837 an die

Soc. ind. de Mulhouse gerichteten Brief beschrieben. DANA erkannte jedoch nicht den wahren Grund der Verbesserung, sondern hielt die erste Wäsche mit Kalk für den wesentlichen Punkt. Erst SCHEURER-ROTT wies in seiner Kritik des DANA'schen Briefes nach, daß es die Kombination mit der nachfolgenden Sodawäsche ist, welche ein gründlicheres Entfetten der Baumwolle bewirkt, als die bis dahin übliche Wäsche mit Natronlauge, und dadurch ein gleichmäßiges, fleckenfreies Bleichen ermöglicht. Das neue Verf. des Jahres 1837 zerfällt in die folgenden Operationen: 1. Kalkwäsche. 2. Absäuern mit Salzs. 3. u. 4. Zwei Sodawäschen. 5. Absäuern (später wieder fallen gelassen). 6. Schwaches Chlor. 7. Absäuern mit Salzs. — Neu war damals außerdem die Anwendung von Salzs. zum Absäuern, welche zuerst von GRÉAU sen. 1834 in der Leinenbleiche eingeführt war u. nun von SCHEURER-ROTT auf die Baumwolle übertragen wurde, und ferner das Ausfallen des früher zwischen den Alkaliwäschen eingeschobenen Chlors. Letztere Neuerung stammt von Ed. SCHWARTZ aus dem Jahre 1835. (Bull. Soc. ind. MULHOUSE 1898. 24—28. Jan.—März. [24/11. 1897.]) MUHLERT.

Albert Scheurer u. Albert Brylinski, Bleichen von Baumwollgeweben in 4 Stunden bei 140° ohne Zirkulation. Beim Waschen und Bleichen von Baumwolle im Stück nach dem gewöhnlichen Verf. spielt die Zirkulation der Lauge durch das Gewebe eine große Rolle. Leider ist die Durchdringung nie eine völlig gleichmäßige und die Wäsche erfordert eine verhältnismäßig zu lange Zeit. Vf. fanden nun, daß die Zirkulation der Laugen unnötig wird, wenn man bei 140° unter Druck mit Natronlauge, am besten unter Zusatz von Harzseife das Baumwollgewebe behandelt. Gute Resultate wurden erhalten mit einer Lsg., welche im Liter 38 g Ätznatron von 38° Bé. und 2,5 g Kolophonium enthält. In 4 Stunden wurde so ein völliges Entfetten und ein gutes Weiß erzielt. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1898. 29—32. Jan.—März. [24/11. 97.]) MUHLERT.

A. Buntrock, Neuere Verfahren zur Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle und die Merzerisation der Baumwolle. In neuerer Zeit sind eine Reihe von Verf. aufgetaucht, um Baumwolle durch Behandlung mit gewissen chemischen Agenzien einen seidenähnlichen Glanz zu geben. Bereits MERCER beobachtete im Jahre 1844, daß Baumwolle durch Behandlung mit Natronlauge eingeschrumpft, gleichzeitig aber dicker und durchsichtiger wird. Es bildet sich die sog. Alkalicellulose, $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot 2NaOH$, welche beim Waschen mit W. das NaOH wieder abgibt, aber an Gewicht der ursprünglichen Cellulose überlegen bleibt, etwa der Formel, $C_{10}H_{20}O_{10} \cdot H_2O$, entsprechend. Die Festigkeit der Baumwolle wird durch die „Merzerisation“ erhöht. Die Zusammenziehung findet allmählich statt, u. zwar maß nach Vf. ein Baumwollfaden von 65,5 cm Länge mit Natronlauge von 30° Bé. getränkt nach 1 Minute: 50 cm; 2 Min. 48,5 cm; 3 Min. 48 cm; 33 Min. 46,5 cm; nach 11 Stunden auch noch 46,5 cm. Nach ca. $\frac{1}{4}$ Stde. war also das Maximum der Zusammenziehung erreicht. Durch die Merzerisation erhält die Baumwolle eine erhöhte Anziehungskraft für Farbstoffe, was besonders bei den substantiven Baumwollfarbstoffen und in der Türkischrotfärberei hervortritt. (Forts. folgt.) (Prometheus 8. 676 ff.; Färberzeitung 9. 107. 9. 5/4.) MUHLERT.

Paul Wolff, Über die Reinigung des Acetylens. Bezugnehmend auf die Abhandlung von ODERNHEIMER über den gleichen Gegenstand (Chem.-Ztg. 22. 21; C. 98. 356) wendet sich auch Vf. gegen die unter schwindelhaften Anpreisungen in den Handel gebrachten Reinigungsmassen für Acetylen. Die gebräuchlichste Anpreisung, daß die Reinigungsmasse das Rufen der Flamme verhindere, ist an sich unsinnig, denn diese Eigenschaft der Acetylenflamme werde zwar durch Verunreinigungen verschlimmert, bleibe aber auch bei Verwendung ganz reinen Acetylens

bestehen und sei nur durch geeignete Brennerkonstruktionen aufzuheben. Trotzdem ist die Reinigung des Gases von größter Wichtigkeit, weil die Verunreinigungen die Metallteile der Leitung sehr stark angreifen und die B. schädlicher Verbrennungsprodd. bewirken. Die Ansicht ODERNHEIMER's, daß durch Verwendung LAMING'scher M. zur Reinigung das Rufen der Flamme verhindert werde, sei jedenfalls irrig, umso mehr als hierbei nur Ammoniak u. Schwefelwasserstoff entfernt, die schädlichste Verunreinigung, der Phosphorwasserstoff, jedoch gar nicht angegriffen werde. Der Vorschlag von LUNGE und CEDERCREUTZ, auf den auch ODERNHEIMER zurückkommt, zur Reinigung des Gases Chlorkalk zu verwenden, ist in dieser Form nicht unbedenklich, denn das stets vorhandene Ammoniak kann zur B. von Chlorstickstoff u. dadurch zu Explosionen Anlaß geben u. muß jedenfalls vorher entfernt werden. Hierzu ist jedoch die Anwendung LAMING'scher M. nicht notwendig, sondern ein gut wirkender Wäscher genügt. Nach dem Durchgang durch Chlorkalk leitet man dann das Gas zur Entfernung von Chlor und Feuchtigkeit vorteilhaft noch durch ein mit Kalk gefülltes Gefäß. Hierbei erhält man ein ganz reines, fast geruchloses Acetylen. Will man den starken Geruch als Erkennungsmittel für Undichtigkeiten nicht missen, so muß man denselben durch Überleiten über geeignete Substanzen, wie Carbylamin, Amylacetat oder ähnliche, wieder herstellen. Dies kann auch dadurch geschehen, daß man aus dem feuchten Gas mit Calciumcarbid wieder geringe Mengen von unreinem Acetylen entwickelt. (Chem. Ztg. 22. 281—82. [6/4.]) POSNER.

Josef Vértess, *Übelstände des Acetylens*. Die Quelle aller Übelstände liegt in dem Carbid, das stets rund 20% Verunreinigungen enthält. Die Feststellung der Ausbeute an C_2H_2 ist leider nicht immer verläßlich, da das Carbid schon beim Abwägen mit dem Wasserdampf der Luft C_2H_2 entwickelt, da es ferner nicht homogen ist, und da endlich sich kleine Fehler bei Berechnung auf 1 kg stark multiplizieren. Bei Verss. über die Einw. von SS. auf Carbid hat Vf. gefunden, daß konz. H_2SO_4 auf Carbid gar nicht einwirkt. Enthält die H_2SO_4 W., so steigen so lange Bläschen auf, bis das W. der S. entzogen ist. Vielleicht läßt sich Carbid als Konzentrationsmittel von Säuren verwenden. Unter konzentrierter H_2SO_4 läßt sich Carbid bequem abwägen, ohne daß C_2H_2 -Verluste zu befürchten wären. Die gefährlichsten Verunreinigungen des C_2H_2 sind PH_3 , H_2S und NH_3 , die eine Reinigung des Gases nach Art des Leuchtgases erheischen; nicht zu unterschätzen ist aber auch der Wasserdampf, der sich im Generator stets bildet. Ein Teil nimmt an der Nachvergasung teil, ein anderer entweicht mit dem C_2H_2 . Dadurch werden unverbrannte Gase aus dem Brenner mitgerissen und ein Teil des Dampfes kühlt die Flamme ab. Zur Vermeidung dieses Übelstandes empfiehlt Vf., mit Skrubbern Verss. anzustellen, dabei aber zu beachten, daß W. viel C_2H_2 absorbiert. Das gekühlte Gas muß dann durch $CaCl_2$ geführt werden. — Der größte und schwerste Übelstand des C_2H_2 ist das Rauchen, das nur durch konstanten, starken Druck vermieden werden kann. Auch bei den SCHÜLKE'schen Brennern mit 10—12 kleinen Flämmchen stellt sich nach 2—300 Brennstunden das Rauchen ein, das in einer Zers. des C_2H_2 in C u. H seine Ursache hat. Dabei lagert sich die Kohle in der engen Brenneröffnung ab. An einem Brenner bemerkte Vf. sogar ölartige Tröpfchen von polymerisierten Prodd. des C_2H_2 . Auch in den Rohrleitungen sammelt sich eine Art von Rufs an, der aus unverbrannter Kohle des Carbids entsteht. Was endlich die Nebel anlangt, die nach längerem Brennen von C_2H_2 entstehen, so rühren diese von der Dissoziationsaktion des Gases im Brenner her: die Kohle lagert sich ab, H verbrennt zu W., und diese Wasserdämpfe, zusammen mit unverbranntem Gas, H_2S , PH_3 und NH_3 , bilden die Nebel, die Kopfweh und Schwindel verursachen. Vf. hat eine Reinigungsvorrichtung mit Reinigungsmasse erfunden, die mehrere Wochen hindurch tadellose Flammen giebt. (Chem.-Ztg. 22. 174—75. 5/3.) HEFELMANN.

Bibliographie.

- Beckert, T.**, Leitfaden der Eisenhüttenkunde. 2., vollständig umgearbeitete Auflage. (3 Teile.) Teil I: Feuerungskunde. Berlin 1898. gr. 8. VI und 178 SS. mit 129 Abbildungen. Mark 4.
- Biedermann, R.**, Technisch-chemisches Jahrbuch 1896—1897. Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie vom April 1896 bis April 1897. Jahrgang 19. Berlin 1898. 8. VIII und 580 SS. mit 157 Holzschnitten. Leinenband. Mark 15.
- Eichloff, R.**, Die Technik der Milchprüfung. Anleitung zur selbständigen Ausführung von Milchuntersuchungen. Bremen 1898. 8. VIII u. 112 SS. mit 5 Tabellen und 43 Abbildungen. Mark 1,35.
- Erlenmeyer, E.**, Bemerkungen über Examina und Ausbildung der technischen Chemiker. Heidelberg 1898. gr. 8. 28 SS. Mark 0,60.
- Fuchs, C. W. C.**, Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. 4. Auflage, vollständig neubearbeitet u. stark vermehrt von R. BRAUNS. Gießen 1898. gr. 8. 250 SS. mit zahlreichen Abbildungen. Mark 5.
- Gaber, A.**, Die Fabrikation von Rum, Arrak, Cognak und allen Arten von Obst- u. Früchtenbranntweinen. 2., verbesserte und vermehrte Auflage. Wien 1898. 8. VIII u. 333 SS. mit 52 Abbildungen. Mark 4,50.
- Hofmann, C.**, Die Fabrikation der Spirituosenextrakte. Berlin 1898. gr. 8. 32 SS. Mark 6.
- Hübner, M.**, Chemische Vorgänge in der Natur, in wichtigen Gewerbszweigen und im Haushalt des Menschen. Ein Merk- und Wiederholungsbuch für Schulen. Breslau 1898. gr. 8. 64 SS. mit 13 Abbildungen. kart. Mark 0,40.
- Jacobsen, E.**, Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Jahrgang 36: 1897. Halbjahr II. 1. Hälfte. Berlin 1898. gr. 8. SS. 313—456 mit Abbildungen. Mark 3,60.
- Jahresbericht** über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von F. FITTICA. Für 1891. Heft V. Braunschweig 1898. gr. 8. SS. 1921—2400. Mark 14.
- Dasselbe. Für 1896, herausgegeben von K. v. BUCHKA. Heft II. Braunschweig 1898. gr. 8. SS. 325—614. Mark 10.
- Maercker, M.**, Handbuch der Spiritusfabrikation. 7., vollständig neubearbeitete Auflage. Berlin 1898. gr. 8. XXIV u. 783 SS. mit 216 Abbildungen. Leinenband. Mark 22.
- Parnicke, A.**, Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik. 2., vermehrte u. verbesserte Auflage. Frankfurt a. M. 1898. gr. 8. Leinenband. Mark 12.
- Pick, S.**, Die künstlichen Düngemittel. Darstellung der Fabrikation des Knochen-, Horn-, Blut-, Fleischnahls, der Kalidünger, Superphosphate, Thomasschlacke etc. 3., verbesserte und vermehrte Auflage. Wien 1898. 8. Mit 34 Abbildungen. Mark 3,25.
- Proceedings of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa.** Volume I: May 1894—September 1897. London 1898. 8. 360 pg. Mark 10,80.
- Schmidt, K. E. F.**, Experimentalvorlesungen über Elektrotechnik. (In 7—8 Lieferungen.) Halle 1898. gr. 8. Mit 2 Tafeln und zahlreichen Abbildungen. — Liefg. 1: SS. 1—48 mit 2 Tafeln. Jede Liefg. Mark 1.
- Voigt, W.**, Die fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Krystalle in elementarer Darstellung. Leipzig 1898. 8. VIII u. 243 SS. mit 52 Holzschnitten. Mark 5.
- Williams, R. P.**, Elements of Chemistry. Boston 1897. 8. VIII and 412 pg. cloth. Mark 6.
- Wyatt, G. H.**, Chemical Experiments. London 1898. 8. 64 pg. cloth. Mark 1,20.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Organische Verbindungen, verschiedene. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von isomeren unsymmetrischen Cyclobasen der Acetonalkaminreihe. Der vorliegenden Erfindung liegt die neue Beobachtung zu Grunde, daß die unsymmetrischen cyclischen Basen der Acetonalkaminreihe, wie z. B. das Vinylidiacetonalkamin, in zwei isomeren Formen existieren, u. daß hier ähnliche Verhältnisse obwalten, wie sie vom Tropin u. ψ -Tropin bekannt geworden sind. So erhält man z. B. durch Reduktion des Vinylidiacetonamins u. Krystallisation des Reduktionsprod. aus Ä. ein bisher unbekanntes, bei 161—162° schm. Vinylidiacetonalkamin, sowie den von FISCHER bereits erhaltenen, bei ca. 121—122° schm. Körper (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. S. 1794.) Die Base vom F. 161—162° stellt die labile Modifikation dar; der Körper vom F. 121—122° ist nicht die eigentliche stabile Form des Vinylidiacetonalkamins, sondern scheint eine einheitliche Verb. des Alkamins vom F. 161° u. der eigentlichen stabilen Modifikation zu sein. Die bei 161—162° schm. Base sowohl, als auch der Körper vom F. 121—122° können, wie aus dem Patent Nr. 95621 (vgl. vorst.) ersichtlich ist, durch Behandlung mit Natriumamylat in eine Base vom F. 138° übergeführt werden, die als das stabile Vinylidiacetonalkamin anzusehen ist. Das Auftreten von isomeren Formen ist auch bei den höheren Homologen des Vinylidiacetonalkamins, so z. B. beim Valeryl-, Önanth-, Benzal-, Piperonyldiacetonalkamin zu beobachten, sowie den von FISCHER bereits erhaltenen, analog darstellbarer cyclischer Acetonbasen, die an dem α -symmetrischen Kohlenstoff andere aliphatische oder aromatische Radikale enthalten, oder bei den aus asymmetrischen Phoronen durch Behandlung mit Ammoniak entstehenden asymmetrischen cyclischen Acetonbasen. Das labile Valeryldiacetonalkamin schmilzt bei 93—94°; das stabile bei 80—82°. Die labilen Formen des Benzaldiacetonalkamins und Piperonyldiacetonalkamins schmelzen bei ca. 68° bezw. 108—109°. Die so gewinnbaren Basen bilden Ausgangsprodukte für wertvolle Alkaloide. (Patentbl. 19. 125. DRP. 95622. 10/5. 96.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von stabilen cyclischen Basen der Acetonalkaminreihe. Die in dem Patent Nr. 95622 (vergl. vorstehend) erwähnten labilen Modifikationen von Acetonalkaminen, sowie das bei der Reduktion von Acetonaminbasen erhaltene Gemisch von isomeren Alkaminen lassen sich in ähnlicher Weise, wie dies WILLSTÄTTER für die Umlagerung des Tropins in ψ -Tropin angegeben hat, durch Behandlung mit Alkylaten (Natriumamylat) in die stabilen Alkamine überführen. So entsteht aus dem bei 161—162° schmelzenden labilen Vinylidiacetonalkamin eine bei 137—138° schmelzende Base, die die stabile Modifikation des Vinylidiacetonalkamins darstellt und auch aus dem in genanntem Patent angeführten, bei ca. 121—122° schmelzenden Körper, der wahrscheinlich eine einheitliche Verb. des labilen u. stabilen Vinylidiacetonalkamins ist, sowie aus dem bei der Reduktion des Vinylidiacetonamins entstehenden Rohvinylidiacetonalkamin erhalten werden kann. Das Gleiche trifft auf das Valer-, Önanth-, Benzal- u. Piperonyldiacetonalkamin, wie überhaupt auf analog konstituierte a. Acetonalkaminbasen zu. Das stabile Valerdiacetonalkamin schm. bei 80—82°. (Pbl. 19. 125. DRP. 95621. 10/5. 96.)

Sprengstoffe, Zündwaren. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft, Wittenberg, Verfahren zur Herstellung eines Sprengstoffs zum Ersatz von Sprengpulver. Ein Sprengpulver mit besonders günstigen Eigenschaften soll man erhalten, wenn man der bekannten Mischung von Schwefel und Natronsalpeter mit einem kleinen Gehalt von Kalisalpeter als kohlenstoffhaltige Körper Steinkohlenpech, Harze oder Fette und eine kleine Menge eines Chromats, am besten Kaliumbichromat zusetzt. (Patentbl. 19. 156. DRP. 95793. 30/4. 96.)

Hermann Priester, Lauenburg i. Pommern, Schwefelfreie Zündmasse für Sicherheitszündhölzer. An Stelle des sonst gebräuchlichen Schwefels in den Zündmassen von Streichhölzern lassen sich mit Vorteil stearinsaurer Kalk, palmitinsäure Thonerde, ölsäures Bleioxyd oder harzsaures Manganoxyd o. dgl. verwenden. Solche Hölzchen entwickeln beim Anzünden nicht den lästigen Geruch nach schwefeliger Säure. (Patentbl. 19. 156. DRP. 95943. 27/10. 95.)

Apparate.

F. P. Venable, Ein modifiziertes Luftbad. Die von HABERMANN empfohlene und vom Vf. etwas abgeänderte Einrichtung besteht in einer einfachen Glasglocke, welche drei Tuben enthält, von denen zwei für die Zirkulation der Luft, einer zur Aufnahme des Thermometers bestimmt ist. Die Glocke wird auf ein Sandbad oder vermittels einer Asbestplatte auf eine Eisenplatte gestellt u. die zu trocknende Substanz auf einen Dreifuß unter dieselbe gebracht. Die Temperatur soll durch die Dicke der Asbestscheibe oder auch anders reguliert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 271—73. April. [10/1.] Univ. of North Carolina.)

POSNER.

Gartenmeister, Neue Destillationsaufsätze. Der in Fig. 95 abgebildete Destillationsaufsatz, dessen Wirkung ohne weiteres aus der Abbildung verständlich ist, wird von E. LEYBOLD's NACHFOLGER in Köln hergestellt. Der Dampf strömt durch die seitlichen weiten Öffnungen ein, während die Kondensfl. durch die unteren kapillaren Öffnungen abtropft, wodurch ein Verstäuben der kondensierten Fl. vermieden wird und die vom Dampf mitgerissenen Fl.-Teilchen zurückgehalten werden. Der Durchmesser der kapillaren Öffnung ist so zu wählen, daß der Dampfdruck die Kapillarwirkung nicht zu überwinden vermag, so daß dieselbe stets gefüllt bleibt. Durch Kombination mehrerer derartiger Vorrichtungen erzielt man einen wirksamen Dephlegmator. (Chem.-Ztg. 22. 282. [6/4.])

POSNER.



Fig. 95.



Fig. 96.



Fig. 97.

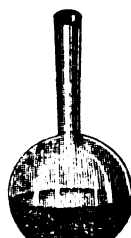


Fig. 98.

A. Contat, Aufsatz mit Heberverschluss für Reduktionskölbchen. Bei Reduktionen mit Zn, z. B. beim Titrieren von Eisen, wird bei fest schließendem Gummiventil häufig der Kolben eingedrückt, oder es dringt bei schlecht schließendem Ventil Luft

ein. Vf. vermeidet dieses durch den in den Figg. 96 u. 97 abgebildeten Aufsatz, welcher in seinem erweiterten Teil a_1 mit konz. Natriumbicarbonatlsg. bis ca. $\frac{1}{2}$ des Inhaltes beschickt und dann mittels Gummistopfen b direkt auf den Reduktionskolben c aufgesetzt wird. Solange sich in letzterem nun Wasserstoff entwickelt, kann derselbe frei entweichen. Sobald die Entw. aufgehört hat, treten durch den Heber d Tropfen von Bicarbonatlsg. in den Kolben; durch B . von Kohlens. tritt alsbald ein Ausgleich zwischen dem äußeren und inneren Druck ein.

In den Fällen, in welchen die Absperrfl. nicht in den Kolben zurücktreten darf, kann man die aus Fig. 97 ersichtliche Konstruktion des Aufsatzes anwenden. Bei derselben mündet das Heberrohr d nach unten zu in eine mit Tubus f versehene Erweiterung, in welche das Rohr a mit einer seitlich gebogenen Verlängerung a' hineinragt. Wenn nun nach beendigter Reduktion im Kölbchen Druckreduktion eintritt, so gehen einige Tropfen der Fl. aus a' nach a'' über, ohne daß irgend welche Fl. in den Kolben selbst gelangt.

Der durch D.R.G.M. geschützte App. wird von ALT, EBERHARDT & JÄGER in Ilmenau (Thür.) geliefert. (Chem.-Ztg. 22. 298. 13/4.) HESSE.

R. A. Grosse, *Glasgefäße mit Asbestbekleidung*, welche unter D.R.M.G. Nr. 65379 geschützt sind, werden von der Firma R. A. GROSSE, Ilmenau (Thür.) dargestellt u. in den Handel gebracht. Durch die Asbestbekleidung (vergl. Fig. 98) soll das Zerspringen bei plötzlichem Erhitzen und Abkühlen der Glasgefäße verhütet und das Glas gegen mechanische Einww. geschützt werden. Die Gefäße können auf dem Bunsenbrenner ohne Drahtnetz erhitzt werden. Glasröhren, welche mit Asbest überzogen sind, können an Stelle von Porzellanröhren zum Glühen und Verbrennen etc. benutzt werden. Besonders vorteilhaft sind die asbestbekleideten Glasröhren den gewöhnlichen Röhren gegenüber bei der Einführung der Röhren in Rauchgaskanäle, Röstöfen, zum Zweck der Entnahme von Gasproben, als Schutz für Thermometer zu Fabrikationszwecken, welche beim Herausziehen nach Einw. hoher Temperaturen oft springen. Beim Abdampfen von Salzslgg. tritt weder Spritzen der Substanz, noch Überhitzen derselben ein. (Nach eingesandtem Prospekt.) HESSE.

Organische Chemie.

Adrian und Trillat, *Über das Calciumphosphoglycerat und die Bestimmung der neutralen Phosphoglycerate*. In ihren früheren Aufsätzen haben Vff. das Calciumphosphoglycerat vom pharmazeutischen Standpunkte aus untersucht (SS. 131, 214, 753, 802); in vorliegender Arbeit geschieht dies vom rein chem. Standpunkte. Das Calciumphosphoglycerat läßt sich krystallinisch gewinnen, sobald man das Handelspräparat von seinem Glyceringehalt u. den anderen Verunreinigungen befreit und es aus seiner wss. Lsg. in der Wärme ausscheidet. Man sieht dann unterm Mikroskop feine reguläre Nadelchen, welche, der Luft ausgesetzt, nach u. nach ihre Gestalt verlieren und sich schließlich wieder in ein amorphes Pulver umwandeln. — Das in obiger Weise dargestellte Calciumphosphoglycerat enthält, stark getrocknet, 32,93% Phosphors. und 26% CaO, die Formel $\text{PO}(\text{O}_2\text{Ca})\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, verlangt 33,8% Phosphors. und 26,6% CaO. Darnach existiert das Salz als Anhydrid, wie an anderer Stelle dasselbe auch für andere Phosphoglycerate, z. B. das des Cu, gefunden wurde. — Vff. besprechen die volumetrische Bestimmung der Phosphoglycerate, über welche bereits (l. c.) referiert worden ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 263—66. 5/4.) PROSKAUER.

Fritz Pregl, *Über die Darstellung und einige Reaktionen der Cholsäure*. Zur Darst. der Cholsä. wurde von 9 kg Rindergalle das Klare im eisernen Kessel mit

500 g Ätzkali 24 Stunden unter Ersetzung des verdampfenden W. gekocht. Nach Sättigen mit Kohlens. u. Eindampfen bis zur Sirupdicke wird die h. M. in 1—1,5 l 96 %igen A. gegossen. Nach einiger Zeit trennen sich zwei Schichten, von denen die alkohol. die Kalisalze der organischen SS., hauptsächlich der Cholals. enthält. Die was. Schicht wird nach Abziehen der alkohol. mehrere Male mit A. ausgezogen, die vereinigten alkoh. Legg. werden mit W. zu einer 20—25%ig. alkoh. Leg. verd. Man versetzt diese Leg. so lange mit 10%iger Chlorbariumlg., bis noch ein Nd. entsteht. Nach Absitzenlassen desselben, der aus den Bariumsalzen der Choleins. und höheren Fettsä. besteht, wird das Filtrat unter fortwährendem Rühren mit Salzs. bis zur sauren Rk. versetzt. Die sich als harziger Kuchen abscheidende rohe Cholals. wird nach dem Hartwerden zerkleinert und nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur gepulvert. Ausbeute 400—450 g. Aus den von der harzigen Rohs. abgessenen Mutterlauge krystallisieren noch 20—30 g oft sehr reiner Cholals. aus. Die gepulverte Rohs. wird mit 96%igem A., dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, verrieben, abgesaugt und ein- oder zweimal aus h. A. bis F. 195° umkrystallisiert.

Die Reduktion durch Dest. mit Zinkstaub führte nicht zu falsbaren Produkten. Durch Einw. sd. Jodwasserstoffs. bei Ggw. roten Phosphors auf Cholals. wurden etwas Jod enthaltende Substanzen, unter denen wahrscheinlich hauptsächlich eine Säure,

$C_{30}H_{51}$ $\begin{cases} \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{cases}$, die also durch Ersetzung der alkohol. Hydroxylgruppen der Cholals.

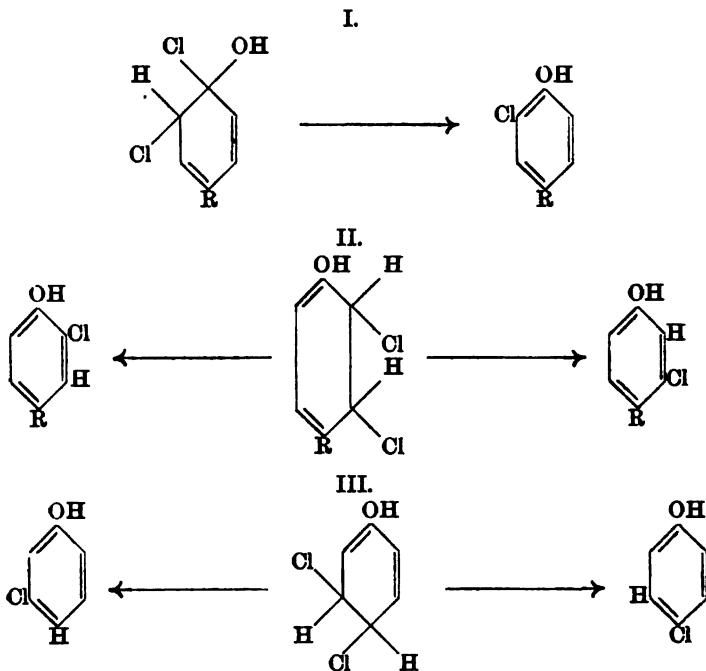
durch Wasserstoff entstanden wäre, anzunehmen ist. Durch Einw. h. konz. Salpeters. auf diese Substanz wurde ein Prod., F. 169—172° erhalten, das wahrscheinlich Trinitrocholsäure war. (PFLÜGER's Arch. 71. 303—17. 12/4. Graz. Physiol. Inst.) SIEGFR.

Dioscoride Vitali, *Neue Beobachtungen über die Harnsäure und über das Auftreten der Murexidreaktion*. (Pharm. Post 31. 153—55. — C. 98. I. 665.) FROMM.

A. Peratoner, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenole und ihre Äther*. III. (vgl. PERATONER und FINOCCHIARO Gaz. chim. ital. 24. I. 236; C. 94. I. 1081. u. PERATONER u. GENCO. Gaz. chim. ital. 24. II. 375; C. 95. I. 272.) Vf. wendet sich zunächst gegen die Kritik, die MAZZARA (Gaz. chim. ital. 26. II. 399; C. 97. I. 38) an seinen Arbeiten geübt hat. Diese Kritik ist verfrüht, da Vf. erst jetzt in der Lage ist, seine Unters. abzuschließen. Aus der von MAZZARA beobachteten B. von o-Dichlorkresol aus p-Kresol und SO_2Cl_2 braucht nicht geschlossen zu werden, daß das Phenol nicht in einer Ketoform reagiert habe. Vf. zeigt an Formelbildern wie man die B. des o-Dichlorkresols auch über die Ketoform des p-Kresols erklären kann, versichert indessen selbst auf diese Erklärung, da durch die vorliegende Unters. bestimmt erwiesen wird, daß die Chlorierung der Phenole durch SO_2Cl_2 nicht über die Ketoform der Phenole erfolgt. In einigen anderen Punkten glaubt Vf. von MAZZARA mißverstanden zu sein. — Durch die früheren Verss. des Vf. und seines Schülers ist festgestellt worden, daß SO_2Cl_2 leicht auf die freien Phenole chlorierend wirkt, dagegen deren Ester unverändert läßt. Merkwürdigerweise werden aber die Ester der Phenole, wie aus den Verss. von MOSO, von CURATOLO und von STENHOUSE hervorgeht, ebenso wie die freien Phenole von den freien Halogenen selbst substituiert. Alle Phenole mit freier p-Stellung werden, wie Vf. ermittelt, durch SO_2Cl_2 in p-Stellung chloriert, u. zwar ohne Wärmezufuhr. Werden dagegen Phenole mit besetzter p-Stellung verwendet, so l. sich dieselben im SO_2Cl_2 unter Temperaturerniedrigung, u. es bedarf erst der Wärmezufuhr, um eine Chlorierung, und zwar in o-Stellung zu erreichen. Bei keinem Vers. wurden auch nur in geringen Mengen m-Chlorphenole angetroffen. Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des p-Bromphenols gegen SO_2Cl_2 , bei welchem das Brom aus der p-Stellung unter B. von p-

Chlorphenol verdrängt wird. Bei mehrwertigen Phenolen treten unter der Einw. von SO_2Cl_2 mehrere Chloratome nacheinander ein, und zwar, soweit sich das bisher erweisen liefs, in p-Stellung zu den einzelnen Hydroxylgruppen. Alle Benzoate und Acetate derselben Phenole reagieren mit SO_2Cl_2 nicht. War die in den früheren Arbeiten des Vf. und seiner Schüler gegebene Erklärung, nach welcher die Phenole mit SO_2Cl_2 in der Ketoform reagieren sollen, richtig, so dürften nicht nur die Ester der Phenole, sondern auch deren Alkyläther nicht mit SO_2Cl_2 reagieren; denn von den Äthern ist wohl kaum anzunehmen, daß sie in einer Ketoform reagieren können. In der That reagieren aber die Phenoläther im Gegensatz zu den Estern außerordentlich gut mit SO_2Cl_2 und bilden mit diesem Mittel Chlorprodd., die denen aus den freien Phenolen analog sind. Mit SO_2Cl_2 reagieren dagegen nicht alle diejenigen Phenole, welche in ihrem Molekül noch eine Nitrogruppe, eine Sulfonsäuregruppe oder ein Carboxyd also irgend einen stark negativen Rest haben; Oxyaldehyde werden von SO_2Cl_2 chloriert. Demnach tritt Chlorierung durch SO_2Cl_2 bei allen Phenolen ein, welche keine stark negativen Reste, sei es an Stelle von Kernwasserstoff, sei es an Stelle des Phenolhydroxylwasserstoffs enthalten. Phenyläther $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und Phenoxyessigs. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ werden durch SO_2Cl_2 chloriert.

Zur Erklärung des Mechanismus der Rk. zieht Vf. die Ansicht von NEF heran, nach welcher alle cyklischen Verbb., welche Doppelbindungen enthalten, mit Halogenen erst Additionsprodd. geben, welche durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in Substitutionsprodd. übergehen. Wendet man diese Theorie auf die von Vf. beobachteten Rkk. an, so könnte die Einw. nach den folgenden Formelbildern verlaufen:



Wie man aus der Betrachtung der Schemata II. u. III. ersieht, müßten in allen den beobachteten Fällen neben den o- und p-Chlorverbb. auch m-Verbb. auftreten, was mit den Beobachtungen im Widerspruch steht. Vf. ist daher der Ansicht, daß

die Einw. von SO_2Cl_2 auf Phenole eine direkte Substitution hervorruft, eine Ansicht, welche durch die Beobachtungen, die PATERNO und Vf. bei der Einw. von Jod auf Acetylen gemacht haben, gestützt wird.

In Gemeinschaft mit G. B. Coronedi: *Versuche mit einwertigen Phenolen mit freier p-Stellung*. Aus Phenol und SO_2Cl_2 entsteht nur dann reines *p*-Chlorphenol, wenn das Sulfurylchlorid rein ist, sonst erhält man auch etwas *2,4*-Dichlorphenol. *o*-Kresol liefert mit SO_2Cl_2 *5*-Chlorkresol-2, Nadeln aus PAe., F. 48–49°, Kp. 220 bis 225°, dessen Benzoat Blättchen, F. 71–72°, aus PAe. bildet. Wird das Chlorkresol mit Jodmethyl und KOH ätherifiziert, so erhält man den Methyläther, Kp._{755.4} 212,6 bis 214,6°, der durch Kaliumpermanganat zur *5*-Chlormethylsalicylsäure, Nadeln aus W., F. 81–82°, oxydiert wird. Die Chlormethylsalicylsäure liefert das Salz $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{COO})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ u. wird durch konz. HJ in die *5*-Chlorsalicylsäure, F. 171–172°, übergeführt. *o*-Kresolbenzoat, Kp. 303–305°, nach der Methode von BAUMANN dargestellt, reagiert nicht mit SO_2Cl_2 . *m*-Kresol wird durch SO_2Cl_2 in *6*-Chlorkresol-3, Nadeln aus PAe., F. 52–53°, Kp._{757.7} 235,9°, übergeführt, deren Methyläther, Kp.₇₅₅ 215,5 bis 217,5°, durch Permanganat zu *6*-Chlor-3-methyloxybenzoesäure, Nadelchen aus verd. Essigsäure, F. 160–161°, oxydiert werden kann. Die letztere S. wird durch HJ zu *6*-Chlor-3-oxybenzoesäure, F. 169–170°, aus W. gespalten; die Konstitution dieser S. wird durch Überführung in *p*-Chlor-*o*-nitrophenol erwiesen. — Durch SO_2Cl_2 wird Thymol in *p*-Chlorthymol, F. 62–64°, aus PAe. verwandelt, dessen Konstitution durch Überführung in Thymochinon, F. 45°, erwiesen wird. Der Methyläther des *p*-Chlorthymols, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OCl}$, Kp._{760.3} 251°, wird von Permanganat nicht, wohl aber von HNO_3 zu einem Gemenge von SS. oxydiert. Thymolbenzoat, F. 33°, u. *o*-Nitrophenol reagieren mit SO_2Cl_2 nicht.

In Gemeinschaft mit Carm. Vitale: *Versuche mit einwertigen p-substituierten Phenolen*. LING, welcher SO_2Cl_2 auf *p*-Bromphenol bei Temperaturen über 64° einwirken liefs, hat das *o*-Dichlor-*p*-bromphenol erhalten. Vf. arbeiten bei niedrigerer (Zimmer-) Temperatur und erhalten neben einem Gemenge chlor- und bromhaltiger Verbb. *p*-Chlorphenol. *p*-Bromphenolbenzoat, F. 102–103°, aus A., wird von SO_2Cl_2 nicht verändert. Aus *p*-Kresol erhält man durch SO_2Cl_2 das Chlor-*p*-kresol von SCHALL und DRALLE, dessen Methyläther, Kp._{760.3} 215–218°, durch Oxydation in 3-Chloraniss. verwandelt werden kann. Das *p*-Kresolbenzoat, F. 141°, reagiert mit SO_2Cl_2 nicht. Aus Isopropylphenol, F. 61°, wird durch SO_2Cl_2 3-Chlorisopropylphenol-4, Kp.₇₆₀ 230–232°, erzeugt, dessen Methyläther, Kp._{760.4} 246,7–248,7°, zu 3-Chloraniss. oxydiert werden kann. *p*-Cumophenolacetat, Kp. 238–240°, wird von SO_2Cl_2 nicht verändert. *p*-Benzylphenol, F. 83°, wird in ein Chlor-*p*-benzylphenol, Kp. 318–321°, verwandelt, dessen Chlor wahrscheinlich *o*-ständig ist. *p*-Benzylphenolacetat, Kp. 310°, *p*-Nitrophenol und die Benzoate des *p*-Nitrophenols u. der Pikrins. sind gegen SO_2Cl_2 unempfindlich.

Versuche mit Brenzkatechin und Pyrogallol. Aus gleichen Molekülen Brenzkatechin und Sulfurylchlorid entsteht Monochlorbrenzkatechin, Schüppchen aus Bzl. durch PAe., F. 80–81°, dessen Konstitution $(\text{OH} : \text{OH} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4)$ durch seine Überführbarkeit in das Dichlorderivat erwiesen wird. Letzteres, das Dichlorbrenzkatechin, Nadeln aus Bzl. durch PAe., F. 105–106°, entsteht sowohl aus dem Monochlorderivat durch SO_2Cl_2 , als auch aus Brenzkatechin durch 2 Mol. SO_2Cl_2 u. wird durch PCl_5 in das Tetrachlorbenzol, F. 136–137°, übergeführt, woraus sich für das Dichlorbrenzkatechin die Formel IV. ergibt. Brenzkatechinmonobenzoat, F. 130°, nach der Vorschrift von WITT und MAYER unter Verwendung eines WITT'schen Rührers bereitet, wird von SO_2Cl_2 nicht verändert. — Je nach der Verwendung von 1, 2 oder 3 Mol. SO_2Cl_2 erhält man aus Pyrogallol verschiedene Chlorierungsprodd.: Monochlorpyrogallol, F. 143°, liefert ein Benzoat, F. 140°, Dichlorpyrogallol, F. 128°,

ein Benzoat, F. 165°, *Trichlorpyrogallol* krystallisiert mit 3H₂O, schm. wasserfrei bei 175° u. ist mit der von WEBSTER beschriebenen Verb. identisch.



In Gemeinschaft mit G. Ortoleva: *Versuche mit den Alkyläthern der Phenole.* Anisol und Phenetol liefern mit SO₂Cl₂ die bereits bekannten Verbb. *p*-Chloranisol und *p*-Chlorphenetol. *o*-Kresolmethyläther, Kp. 167—170°, wird durch Sulfurylchlorid in den oben bereits erwähnten *p*-Chlor-*o*-kresolmethyläther übergeführt, welcher in 5-Chlormethylsalicyls. und 5-Chlorsalicyls. verwandelt werden kann. Analog entsteht aus dem *p*-Kresolmethyläther der *o*-Chlor-*p*-kresolmethyläther, Kp._{757.7} 215—217°, welcher zu 3-Chloranis. oxydiert werden kann. Aus Thymolmethyläther und SO₂Cl₂ erhält man den oben bereits auf anderem Wege erhaltenen *p*-Chlorthymolmethyläther, Kp._{613.8} 250—251°. Guajakol liefert mit Sulfurylchlorid je nach den verwendeten Mengen drei Prodd.: *Monochlorguajakol*, Kp._{757.7} 239—241,5°, welches bei der Methylierung *Monochlorveratrol* (s. unten) liefert und nach der Methode von BAUMANN in *Monochlorguajakolbenzoat*, Schüppchen aus PAe., F. 76—77°, übergeführt werden kann. *Dichlorguajakol*, Nadeln aus PAe., F. 71—72°, welches zu *Dichlorveratrol* (s. unten) methyliert und zu *Dichlorguajakbenzoat*, F. 72—74°, aus PAe., benzooyliert werden kann. *Trichlorguajakol*, gereinigt durch Dest. mit Wasserdampf, schm. bei 107—108° und kann durch Benzoylchlorid in Ggw. von etwas Zinkstaub in *Trichlorguajakolbenzoat*, F. 128—129°, übergeführt werden. *Guajakolbenzoat*, F. 56—57°, aus PAe., reagiert mit SO₂Cl₂ nicht. Aus SO₂Cl₂ u. Veratrol entstehen *Monochlorveratrol*, Kp._{753.3} 242,4°, welches man auch durch Methylierung von *Monochlorguajakol* und *Monochlorbrenzkatechin* erhält, und dem daher die Stellung OCH₃:OCH₃:Cl = 1:2:4 zukommt, und *Dichlorveratrol*, F. 85,5—86,5°, aus A., dem die Formel V. zukommt.

Versuche mit Phenolen, welche saure Gruppen enthalten. Die aromat. Oxyss., *o*-, *m*- und *p*-Oxybenzoes., Protokatechus., Thymotins., *p*-Cumophenol-*o*-carbons. und die Phenolsulfonsa. reagieren mit SO₂Cl₂ nicht. Die Oxyaldehyde, Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd u. Vanillin dagegen reagieren mit SO₂Cl₂ lebhaft, und man erhält dabei den 5-Chlorsalicylaldehyd, F. 98°, von PIRIA, bezw. 3-Chlor-*p*-oxybenzaldehyd, F. 148°, von HERZFELD, bezw. ein *Monochlorvanillin*.

Versuche mit verschiedenen Phenoläthern. Äthylphenylcarbonat, Kp._{753.1} 227,5 bis 229,5°, aus Phenolkalium und Chlorkohlensäureester, *Salol* und *Triphenylphosphat*, F. 44—45°, reagieren mit SO₂Cl₂ nicht. *Phenylloxyd* liefert mit Sulfurylchlorid ein Gemenge von Mono- u. Dichloriden, *Methylendiphenylloxyd* (*Xanthen*), C₆H₄<^O_{CH₂}>C₆H₄. F. 98°, ein Dichlorderivat, F. 148—149°, aus A., welches von CrO₃ zu einer Verb., F. 181°, oxydiert werden kann. *Phenylbenzyläther*, F. 38°, wird durch SO₂Cl₂ zu einem Trichlorderivat, Kp._{753.1} 160—175°, chloriert, welches zu Trichlorphenol gespalten werden kann. *Phenoxyessigsäure*, F. 96°, bildet mit SO₂Cl₂ *p*-Chlorphenoxyessigsäure, prismatische Nadeln aus W., F. 150—151°, welches durch HCl bei 150° unter Abspaltung von *p*-Chlorphenol zers. wird. (Gaz. chim. ital. 28. 197—240. 11/4. Palermo. Chem. Univ.-Inst.)

FROMM.

A. E. Menke und W. B. Bentley, *Vorläufige Notiz über einige neue Derivate des Vanillins.* Wenn man Chlor einige Zeit auf eine Lag. von Vanillin in Chlf. einwirken läßt, so erhält man eine weisse, krystallinische Verb. vom F. 166°, welche

Chlorvanillin ist. Dasselbe giebt bei der Behandlung mit Natriumamalgam *Chlorvanilloin* vom F. 255°. Beim Schmelzen vom Chlorvanillin mit Ätzkali scheint sich *Chlorprotocatechusäure* (F. 235°) zu bilden. Bei der Einw. von verd. Salpeters. auf Vanillin bilden sich drei Prodd.: 1. Weiße, stickstoffhaltige Substanz. F. gegen 300°, fast unl. in den gebräuchlichen Mitteln. 2. Gelbe Verb. I. in h. A., swl. in W. F. 178—179°. 3. *Dinitroguajakol*, F. 123°, l. in W. Die bei 178° schmelzende Verb. ist entweder *Nitrovanillin* oder ein Additionsprod. desselben mit Dinitroguajakol. Es liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *Nitrovanillinsäure* (F. 214°) mit Salpeters. Dinitroguajakol.

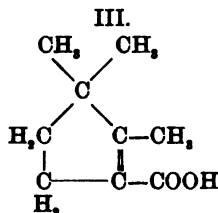
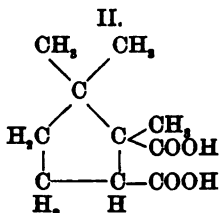
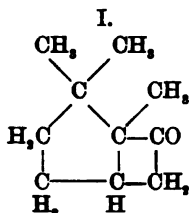
Leitet man Chlor durch eine Lsg. von Protocatechus. in A., so erhält man eine harzige M., welche mit Ätzkali eine mit W. fällbare Subst. liefert. Dieselbe krystallisiert aus A. in weißen Krystallen vom F. etwa 178° und ist *Tetrachlorbrenzcatechin*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 316—17. April. [5/3.] Arkansas Industrial University.)

POSNER.

Giacomo Ponzio, *Oxydation der Hydrazoxime*. (Gaz. chim. ital. 28. I. 173 bis 186. — C. 98. I. 1029.)

FROMM.

G. Blanc, *Über die Camphersäure*. Vf. hat zur Bestätigung der Formeln von BOUVEAULT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 990; C. 97. II. 855) für *Campher* (I.) und *Camphersäure* (II.) das Studium der *Isolauronolsäure* (III.), die durch das vom Vf. gefundene Verf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 1191; 17. 730 u. 844; C. 97. I. 101. 763 u. 814; II. 304) leicht zugänglich geworden ist, in Angriff genommen.



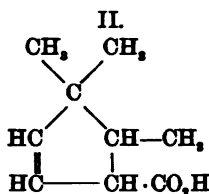
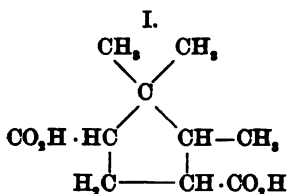
Danach ist die Camphers. eine S. der Bernsteinsäurereihe und die Isolauronols. eine $\alpha\beta$ -ungesättigte S. und entsteht aus der vorigen durch Abspaltung von CO und H₂O.

Die Oxydation der *Isolauronolsäure* mit KMnO₄ bei Eiskälte in starker Verdünnung und unter Neutralisation mit H₂SO₄ liefert die *Isolauronsäure*, C₉H₁₄O₄, von KÖNIGS und MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 3467; C. 95. I. 383); lange Nadeln aus W.; F. 132°; Kp₁₇. 270°. Ausbeute 91—95% der Theorie. Sehr bemerkenswert ist das Auftreten dieser S., da man nach der WAGNER'schen Regel aus Isolauronols., C₉H₁₄O₃, eine S. C₉H₁₄O₄ oder durch Wasserabspaltung daraus eine S. C₉H₁₄O₃ erwarten sollte; die Oxydation geht also schon in der Kälte weiter als bis zur Anlagerung zweier Hydroxylgruppen. Die *Isolauronsäure* enthält keine doppelte Bindung, denn sie addiert kein Brom u. ist gegen Oxydation ziemlich beständig. — Bei höherer Temperatur erhält man statt Isolaurons. eine ölige, in W. sl. S. vom Kp₁₇. 280°.

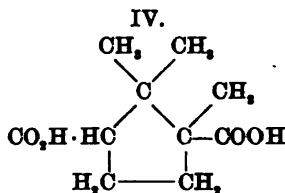
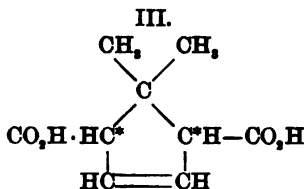
Die Oxydation der *Isolauronolsäure* mit HNO₃ (D. 1,20) in der Wärme liefert neben Oxals. fast ausschließlich $\alpha\alpha$ -*Dimethylglutarsäure*, COOH·C(CH₃)₂·CH₂·CH₂·COOH; F. 84—85° (vgl. BÉHAL, C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 1167; C. 95. II. 786, und TREMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2166; C. 95. II. 113). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 277—85. 5/4. Paris. Lab. von FRIEDEL. Fakult. der Wissensch.)

RASOW.

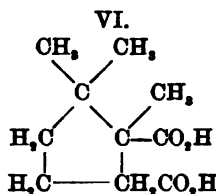
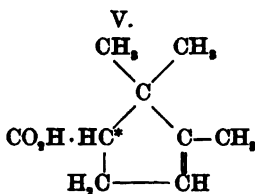
G. Blanc, *Konstitution der Camphersäure*. Vf. kritisiert an der Formel von TIEMANN für *Camphersäure* (I.), 1. daß die beiden Carboxylgruppen gleichartig an sekundäre Kohlenstoffatome gebunden seien, während sie sich nach FRIEDEL's Unters. verschieden verhalten, 2. ferner daß aus ihr nicht durch Oxydation Camphorons entstehen kann, 3. daß die von dieser Formel abgeleiteten Bilder für Lauronols. (II.)



und Isolauronols. (III.) nicht dem wirklichen Aciditätsverhältnisse dieser SS. entspräche, 4. daß aus der Isolauronols. keine α - α -Dimethylglutars. (vergl. das vorst. Ref.) entstehen könnte, und 5. daß sie wegen zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome aktiv sein müßte, was nicht der Fall sei.



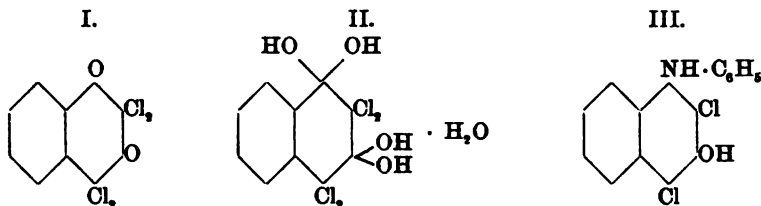
Für die *Camphersäure*-Formel von BREDT (IV.) treffen die Anstellungen 1. bis 3. nicht zu, wohl aber könnte aus der Isolauronols. nach BREDT (V.) nicht durch Oxydation in einfacher Weise α - α -Dimethylglutars. entstehen; hierzu ist eine Abspaltung von CO_2 nötig, die allen Erfahrungen widerspricht und nach Vers. des Vf.'s erst beim Erhitzen mit W. auf 300° eintritt unter B. eines *Kohlenwasserstoffes*, C_8H_{14} , Kp. 110° (vielleicht identisch mit der von DAMSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2959 beschriebenen Verb.) Sodann müßte auch nach dieser Formel die Isolauronolsäure aktiv sein.



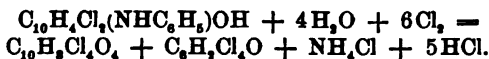
Alle diese Bedenken fallen für die *Camphersäure*-Formel von BOUVEAULT (VI.) fort. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 285—94. 5/4. Paris. Lab. von FRIEDEL. Fak. der Wissensch.)
RASSOW.

Th. Zincke und G. Egly, I. Über 2,4-Tetrachlor-1,3-diketotetrahydronaphthalin. Von Diketochloriden des Tetrahydronaphthalins waren von ZINCKE bis jetzt nur jene der o- und p-Reihe dargestellt, welchen nun die Darst. und Unters. des *m*-Diketo-chlorids, des 2,4-Tetrachlor-1,3-diketotetrahydronaphthalins (I.), $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}$, (F. 92° , dicke Prismen, meistens in Sternform aus b. Bzn.; II. in Bzn.), resp. dessen sich chemisch gleich verhaltenden Hydrats (II.), $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (sintert und schm. von

80° an; schäumt bei 100° stark auf; dicke, farblose Krystalle aus h. Bzl.; farblose, dünne Tafeln oder Blätter aus Eg. durch Zusatz von verd. Salzs.; ll. in Ä., A., Bzl.; wl. in Bzn.; Übergang in die wasserfreie Verb. bei 100—110°, folgen.

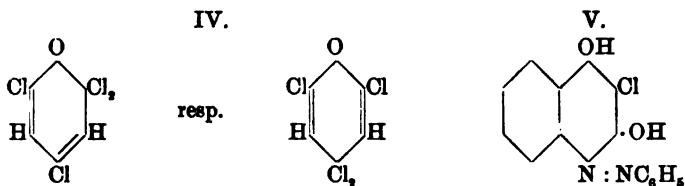


Die Darst. desselben geschah zuerst auf einem Umwege aus dem Anilidodichlor- β -naphthol (III.) (ZINCKE u. KEGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3545) mittels Chlor bei Ggw. von Salzs., indem dieses Anilid hierbei Anilin abspaltet und direkt in das m-Diketochlorid in Form des Hydrates mit 2H₂O übergeht. Das abgespaltene Anilin verwandelt sich unter B. von Chlorammonium in ein Ketochlorid (IV.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 545; C. 94 I. 677) der Benzolreihe, so daß sich folgende Gleichung ergibt:



Einfacher erhält man das Hydrat des Ketochlorids durch Lösen von Naphtoresorcin (1,3-Dioxynaphtalin) in Eg. (10 Tle.), Sättigen der gut gekühlten Lsg. mit Chlorgas, Abdestillieren nach 24 Stdn. bis zur Hälfte u. Versetzen des Rückstandes mit W. und etwas Salzs.

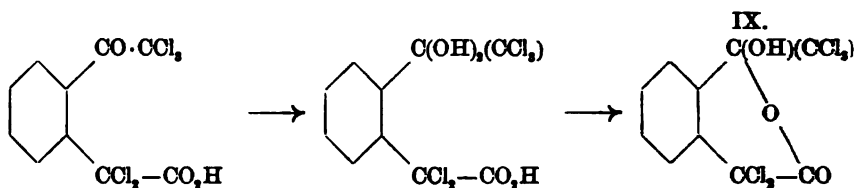
Das m-Diketochlorid zeigt die den Ketochloriden zukommenden allgemeinen Rkk., und wurden hierbei folgende Verbb. erhalten: 1. 2,4-Dichlor-1,3-dioxynaphtalin (*Dichlornaphtoresorcin*), C₁₀H₆Cl₂O₂ (F. 138—139° unter Braunfärbung; farblose Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen; sublimiert bei ca. 110°; ll. in Ä., Eg., Bzl.; viel weniger l. in Bzn.); B. aus dem Ketohydrat (Lsg. in 5 Tln. Eg.) durch Reduktion mit Zinnchlorür (konz. Lsg.) unter Zusatz von etwas konz. Salzs.; giebt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die *Diacetylverbindung* (F. 136°; ll., konzentrisch gruppierte Nadeln), mit Phenylhydrazin den *Dioxyazokörper* (V.), C₁₈H₁₁ClN₂O₂ (F. ca. 190°; vorher Zusammensintern und Tröpfchenbildung; rote Krusten mit grünem Metallganz; ll. in Ä., Eg., Bzl.), welch' letzterer die *Diacetylverbindung*, C₁₀H₆Cl(N, C₆H₅)(OC₂H₃O)₂ (F. 150°; tiefrote, feinkörnige M., metallisch grün glänzend; l. in Ä.), liefert.



2. *Methylat des 2,4-Tetrachlor-1,3-diketohydronaphtalins*, C₁₁H₁₀Cl₄O₄·H₂O (F. 156° zu roter Fl.; sintert bei 86°; Zers. 160°, farblose Nadelbüschel aus h. Bzl.), B. aus dem Hydrat des Diketochlorids mittels Methylalkohol; giebt im luftverd. Raum etc. W. u. Methylalkohol unter Übergang in das freie Diketochlorid ab. — 3. *o-Dichloracetophenylidichloressigsäure* (VI.), C₁₀H₆Cl₂O₂ (F. 106—107°; farblose Nadeln u. kleine Prismen aus h. Bzl.; wl. in Bzn; leichter l. in h. Bzl., Ä., Eg.); B. aus dem Diketo-

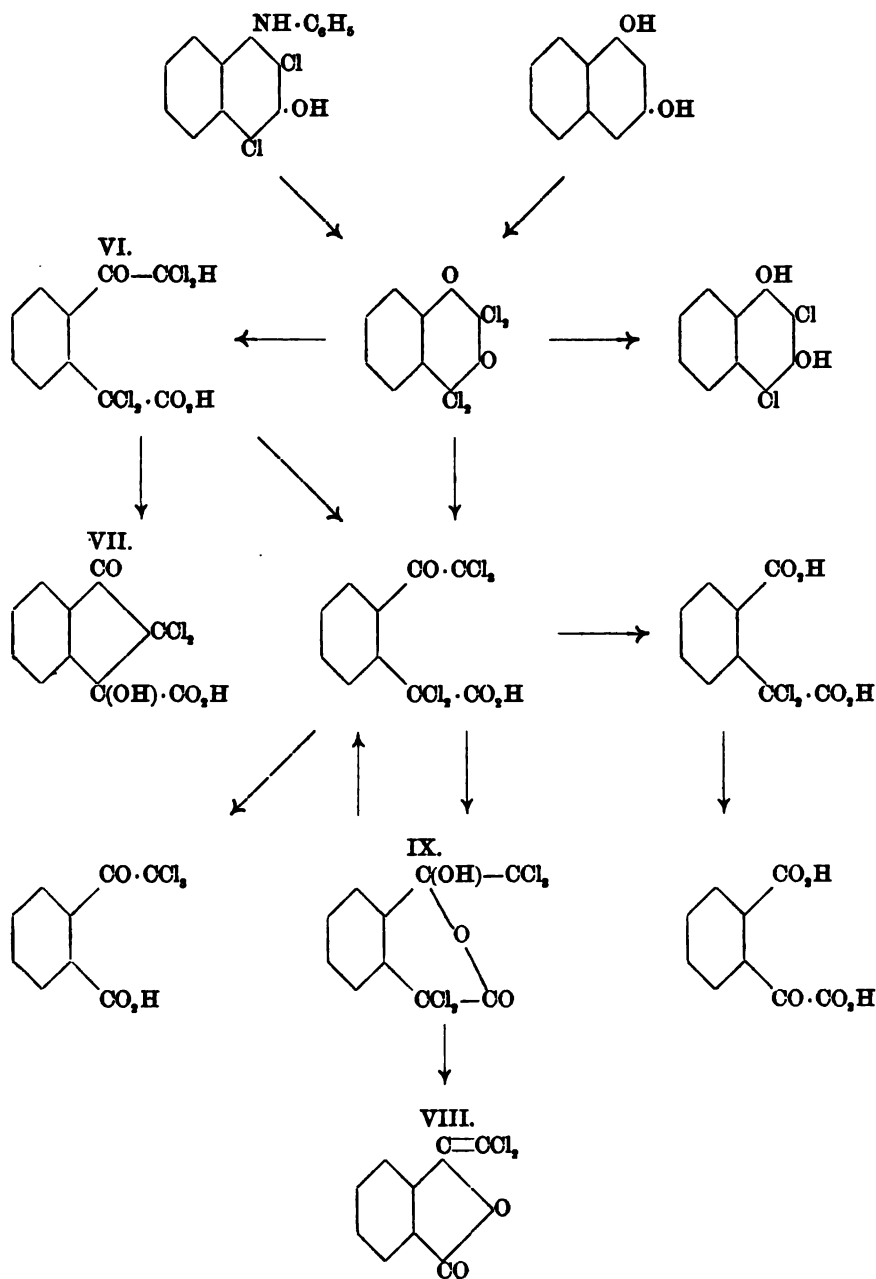
chlorid mittels Soda in der Kälte; giebt den *Methylester* (F. 114—115°; farblose Nadeln aus Bzl.; ll. in A., h. Bzl.; weniger l. in Bzn.). — 4. *β-Dichlor-α-ketoxyhydrindencarbonsäure* (VII.), $C_{10}H_6Cl_2O_4 \cdot H_2O$ (F. 130° unter Aufschäumen; wasserhelle Krystalle aus h. Bzl.; s. auch ZINCKE und GERLAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2382; C. 88. 1387); B. sowohl aus der vorstehenden S. (3), als auch aus dem Ketohydrat durch Behandeln mit Sodalg. in der Wärme, wobei im letzteren Falle die erstere S. (3) jedenfalls als Zwischenprod. auftritt. — 5. *o-Trichloracetophenyl-dichloressigsäure* (Pentachlorketons.), $C_6H_4(CO \cdot CCl_3)(CCl_3 \cdot CO_2H)$ (F. 135°; Zers. 150 bis 160°; farblose Nadeln oder gut ausgebildete Tafeln von monoklinem Habitus aus h. Bzl.; ll. in Eg., Bzl., A.; wl. in Bzn.); B. aus dem Diketohydrat (5 g in W.) mittels Chlorkalklag. (4% ClOH; 40 ccm) unter Zusatz von etwas Eis und Zers. des Calciumsalzes (dicke, weiße Flocken) mit Salzs.; ferner aus der *o*-Dichloracetophenyl-dichloressigs. (Tetrachlorketonsäure) durch Einleiten von Chlor in die Leg. in überschüssiger Sodalg. und Füllen mit Salzs.; giebt beim Erhitzen auf 160—170° das *Anhydrid*, $C_{10}H_4Cl_4O_3$ (F. 224°; weiße Blättchen aus h. Eg.; sublimiert von 160° an in feinen, weißen Nadeln; unl. in Alkali); giebt beim stärkeren Erhitzen das *Dichlormethylenphtalyl* (VIII.), $C_8H_4Cl_2O_2$ (F. 127°; Nadeln aus A.; kompakte Krystalle beim Stehen in der Fl.; s. auch ZINCKE und COCKSEY; LIEBIG's Ann. 255. 383; C. 90. I. 534); letzteres bildet sich aus der Pentachlorketons. auch beim Kochen mit Natriumacetat u. W., sowie mittels konz. Schwefels. Weitere Derivate der *Pentachlorketonsäure*: *α*. Natriumsalz, $C_{10}H_4Cl_2O_3Na$, harte Nadeln aus Bzl.-Bzn.; wl. in k. W.; ll. in A. — *β*. *Methylester*, $C_{10}H_4Cl_2O_3 \cdot CH_3$ (F. 108—109°; farblose Nadeln oder Täfelchen aus h. Bzl.; ll. in A., Ä., schwerer l. in Bzl.; wl. in Bzn.).

γ. *Trichloracetophenoncarbonsäure*, $C_6H_4(CO \cdot CCl_3)(CO_2H)$ (F. 139°; aus Salpeters. vom D. 1,4 umkrystallisiert); B. durch Erhitzen der Pentachlorketons. mit Sodalg. unter Auftreten von Chlf. — *δ*. *Oxylakton der Pentachlorketonsäure* (IX.), $C_{10}H_4Cl_2O_4$ (F. 139° unter Zers.; große, monokline Krystalle aus Bzl.-Bzn.; ll. in Bzl., A., Ä., Eg.), B. aus der Pentachlorketons. durch Kochen mit W.; ferner auch aus dem Methylat des 2,4-Tetrachlor-1,3-diketohydronaphtalins (s. o.) mittels Chlorkalk; giebt die *Acetylverbindung*, $C_{10}H_4(C_2H_3O)Cl_2O_2$ (F. 170°, farblose Prismen aus h. Bzl.; zwl. in A., h. Bzn.; leichter l. in Bzl.); geht z. B. beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat leicht in Dichlormethylenphtalyl (VIII.) über. Die B. des Oxylaktons aus der Pentachlorketons. findet über ein unbeständiges Additionsprod. statt:



s. *o*-*Carbonphenyldichloressigsäure* (*Dichlorhomophtalsäure*), $C_6H_4(CO_2H)(CCl_3 \cdot CO_2H)$ (F. 141° unter Aufschäumen und Anhydridbildung; weiße Nadeln aus h. verd. Salpeters.; farblose Tafeln aus Bzl.; ll. in Bzl., Ä.; wl. in Bzn.); B. aus der Pentachlorketonsäure in methylalkoh. Leg. mittels konz. Kalilauge; das *Anhydrid* (F. 130°) geht mit W. wieder in die S. über; gegen wss. Alkali ist die S. sehr empfindlich und geht damit, ja schon beim Neutralisieren mit Barythydrat, in die *o*-*Carbonbenzoylameisensäure*, $C_6H_4(CO_2H)(CO \cdot CO_2H)$ (s. ZINCKE und BREUKE, LIEBIG's Ann. 226. 53), über, von welcher Vff. das Bariumsalz, $C_6H_4O_4Ba \cdot H_2O$ (Blätter und Tafeln; gegen 200° Verlust des Krystallwassers), und das Silbersalz (Nadeln) darstellten.

Die wichtigsten der Verbindungen und Übergänge sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

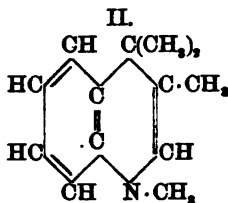
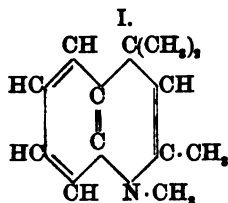


G. André, *Über die Verbindungen des Pyridins u. Trimethylamins mit Ameisensäure und Essigsäure*. Bei der Dest. von Pyridin mit Ameisens., Essigs. und Propions. entstehen unbeständige Verbb. (vergl. S. 343). Bei der Bestimmung der DD. der erhaltenen Fll. ergab es sich, daß dieselben fast vollkommen dissociiert sind. Destilliert man ein Gemenge gleicher Moleküle Pyridin u. Oxals. nach kurzem Erhitzen am Rückfluschkühler, so erhält man das *Pyridinformiat*, $2C_5H_5N \cdot 5CH_2O_2$, Kp_{760} . 150—151°, dessen Bildungswärme Vf. zu +15,25 Cal. berechnet. Durch direkte Einw. von 5 Mol. Ameisens. auf 2 Mol. Pyridin wurde dieselbe Verb. mit einer Bildungswärme von +15,3 Cal. gewonnen. Das Pyridinacetat, $3C_5H_5O_2 \cdot 2C_5H_5N$, hat eine Bildungswärme von +5,75 bis 5,9 Cal.

Bei Einw. von reinem Trimethylamin auf reine Ameisens. entsteht das in zerfließlichen Krystallen krystallisierende *Trimethylaminformiat*, $5CH_2O_2 \cdot 2(CH_3)_3N$, Kp_{16} . 95,5°, Kp_{760} . 178,5—180°; im Dampfzustande ist, wie die Bestimmung des Mol.-Gew. ergibt, die Verb. vollkommen dissociiert. — Das *Trimethylaminacetat*, $4C_5H_5O_2 \cdot (CH_3)_3N$, Kp_{77} . 80—81°, Kp_{760} . 154°, ist ebenfalls in Dampfform vollkommen dissociiert. — Bei der Dest. von Essigs. und Dimethylanilin entsteht keine Verbindung der beiden Substanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1105 bis 1107. [12/4.*])

HESSE.

Antonio Piccinini, *Einwirkung von Jodmethyl auf das Trimethyldihydrochinolin aus Indolen*. Tetramethyldihydrochinolin. Bei der Einw. von Jodmethyl auf Trimethyldihydrochinolin haben ZATTI und FERRATINI nicht ohne Schwierigkeiten Pentamethyldihydrochinolin erhalten. Vf. beobachtet bei der Darst. der pentamethylierten Base die B. eines Zwischenprod., des *Tetramethyldihydrochinolins* (I. oder II.),



dessen Entstehung im wesentlichen durch eine bestimmte Temperatur begünstigt wird. Durch ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel und gegen Halogenalkyle zeigt die Tetramethylbase, daß sie ein an Stickstoff gebundenes Methyl und eine Doppelbindung im stickstoffhaltigen Ringe enthält; durch das Verhalten gegen Säurechlorid wird die Ggw. von Methinwasserstoff von indolartiger Natur erwiesen. — Werden 45 g Trimethyldihydrochinolin mit 75 g Jodmethyl 3 Stdn. im Autoklaven auf 90° erwärmt, so entsteht vorwiegend das *Jodhydrat des Tetramethyldihydrochinolins*, farblose Blättchen aus absol. A., F. 227—228°. Um dieses Jodhydrat von den Jodhydraten der tri- u. pentamethylierten Basen zu befreien, wird die Salsmasse zuerst in der zur Lag. eben notwendigen Menge absol. A. gelöst und erkalten gelassen. In der Mutterlauge bleibt nun das Salz der pentamethylierten Base. Die auskrystallisierten Salze werden in der dreifachen Menge sd. absol. A. gelöst und bei 30—40° krystallisieren gelassen, wobei nur das Salz der trimethylierten Base auskrystallisiert. Das *Tetramethyldihydrochinolin* selbst gewinnt man aus seinem Jodhydrat durch 25%ig. KOH als ein an der Luft sich rötendes Öl, Kp_{26} . 170—171°, Kp . 260° unter Zers., flüchtig mit Wasserdämpfen, dessen Pikrat, $C_{15}H_{17}N \cdot C_6H_5(NO_2)_2OH$, bei 107 bis 108° schmilzt. Durch Benzoylchlorid und NaOH wird das Tetramethyldihydrochinolin in *Benzoyltetramethyldihydrochinolin*, $C_{15}H_{16}N \cdot CO \cdot C_6H_5$, rhombische Blättchen aus PAe., F. 102°, übergeführt, welches gegen alkoh. KOH beständig ist, aber

von 5%ig. HCl zers. wird. Analog entsteht und verhält sich das *Benzoyltrimethyldihydrochinolin*, gelbe Blättchen aus PAe., F. 137–138°. Reduzieren kann man das Tetramethyldihydrochinolin am besten mit Zink u. HCl; hierbei entsteht das *Tetramethyltetrahydrochinolin*, ein Öl, welches an der Luft nicht mehr rot wird, u. dessen Pikrat, $C_{11}H_{10}N \cdot C_6H_5(NO_2)_2OH$, hellgelbe Prismen, F. 148–149°, bildet. Die tetrahydrierte Base verbindet sich leicht mit Jodmethyl zu dem quaternären Jodid, $C_{11}H_{10}NCH_3 \cdot JCH_3$, dem *Tetramethyltetrahydrochinolinjodmethylat*, welches sich bei 240° verflüchtigt, ohne zu schm. — Durch Einw. von HJ auf Tetramethyltetrahydrochinolin und Dest. des Jodhydrats gelingt es leicht, Jodmethyl abzuspalten; die rückständige Base aber ist noch nicht in wohlcharakterisierter Form gefasst worden. (Gaz. chim. ital. 28. I. 187–96. 11/4. [14/1.] Bologna. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

A. Kossel, Über die einfachsten Eiweißkörper. Das im Heringesperma aufgefundenene Protamin, das *Clupein*, wurde in ähnlicher Weise, wie die bisherigen Protamine, Salmin und Sturin, isoliert. Die Protamine werden ebenso, wie die Eiweißkörper durch Ferrocyankalium, Phosphorwolframs. etc. ausgefällt, aber schon aus neutraler Lsg., während die Eiweißkörper (ausgenommen Histon) die Ggw. einer S. verlangen. Das Clupeinsulfat besitzt die Zus. $C_{90}H_{67}N_{17}O_{61} \cdot 2H_2SO_4$. — Bei der Zers. der Protamine durch SS. entstehen 3 Basen: Arginin, Histidin u. das Lysin. Alle drei sind auch als Zersetzungsprodd. des Eiweißes gefunden worden. Nimmt man an, daß 3 Mol. Arginin, 1 Mol. Histidin u. 1. Mol. Lysin unter Verlust von 4 Mol. H_2O zusammentreten, so ergibt sich die obige Formel des Clupeins. — Die Protamine geben die Biuretrk. und werden bei der Trypsinverdauung unter B. der drei genannten Basen gespalten. Bei der Hydrolyse durch verd. Schwefels. entsteht aus dem *Sturin* unter Wasseraufnahme ein dem Pepton analoger Körper mit starker Biuretrk., das *schwefelsaure Sturin*, $C_{90}H_{61}N_{17}O_{61} \cdot 2H_2SO_4$. Wahrscheinlich liegen allen Eiweißkörpern Protamine zu Grunde, welche als Kern derselben anzusehen sind. Durch Anlagerung verschiedener Gruppen: Amidoss. der aliphat. oder der aromat. Reihe, sowie durch mehrfaches Vorhandensein einer bestimmten Gruppe im Mol., Eintritt der schwefelhaltigen Atomkomplexe etc. würden hieraus die verschiedenen Eiweißkörper hervorgehen. (Sitz. Ber. d. Marb. Gesell. f. Naturk. 1897. Nr. 5; Centr.-Bl. f. med. Wiss. 36. 243–44. 2/4. Referent E. SALKOWSKI.) PROSKAUER.

Karl Dieterich, Über südwestafrikanisches Gummi (Kolonialgummi aus Angra-Pequena-Hinterland). Die drei Gummisorten, welche als „Tlach“ (-braun), „Amrad“ u. „Auruar“ bezeichnet waren, sind keine Handelsprodd. (vgl. HARTWICH, S. 932), sondern unverfälscht direkt über Mogador in Vf.'s Besitz gelangt. — 1. Gummi Tlach, fast durchsichtige, mehr oder weniger dunkelbraune in W. fast ganz klar l. Stücke. Wassergehalt 12,3%, Asche 2,74%, Säurezahl 19,6. Die wss. Lsg. (1:10) wird durch A. vollständig weiß ausgefällt, reagiert sauer und dreht rechts (+1,1°). — 2. Gummi Amrad bildet sehr ungleichmäßige, in Farbe sehr verschiedene Stücke, fast klar löslich in W. mit rötlichgelber Farbe u. s. Rk. Wassergehalt 14,72%, Asche 2,84%, Säurezahl 22,4. Die wss. Lsg. (1:10) dreht links (–1,7°) und giebt mit A. nur Trübung. — 3. Gummi Auruar, klare und relativ weisse Stücke, welche bei einer gewissen GröÙe im Inneren einen dunkelroten Kern haben, der mit $FeCl_3$ Gerbsäurerk. giebt. Die klare, rötliche u. s. reagierende wss. Lsg. ($[\alpha]_D = ?$) giebt mit A. starke Trübung, mit Bleiessig gallertartigen Nd. u. reduziert Fehling'sche Lsg. — Wassergehalt 12,96%, Asche 3,04%, Säurezahl 11,2.

Alle drei Gummisorten sind wegen ihrer abweichenden Eigenschaften zu medizinischen Zwecken un verwendbar. In chemischer Beziehung sind sie vom arabischen oder Senegalgummi verschieden. Sie besitzen jedoch eine gute Klebkraft u. können daher technische Verwertung finden. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 8. 87–92. 13/4. [3/3.*] Helfenberg.)
v. SODEN.

Pharmazeutische Chemie.

A. Schmitt, Verfahren zum schnellen Auflösen von Jod in Ölen. Das Verf. beruht auf der Anwendung von Glycerin und einem Jodid als vorherige Lösungsmittel für Jod. Man nehme z. B. 1 g Jod. bisublimat., 0,25 g Natriumjodid u. 1—2 Tropfen reines Glycerin, verreise die drei Substanzen innigst bis zur völligen Lsg. des Jods u. setze das Öl in gewünschter Menge zu. Man erhält eine ganz klare Fl., deren Entfärbung allmählich von selbst eintritt. Das Jodid und das Glycerin können als zu vernachlässigender Zusatz betrachtet werden. (*L'union pharmaceut.* 39. 99; *Chem.-Ztg. Repertorium* 22. 87.)
HAEFKE.

Gehe u. Comp., Cocainum hydrochloricum. Die MACLAGAN'sche Probe (vergl. BÖHRINGFR, S. 799) gelingt nur, wenn nicht die geringste Spur von Fett in den Gefäßen oder dem W. zugegen ist. — *Extractum Filicis aeth.* und *Rhizoma Filicis.* Nach Ansicht von Prof. BÖHM bilden das *Aspidin* u. die *Filixsäure* die hauptsächlich wirksamen Bestandteile. Beide haben verschiedene Wirkung. Die Extrakte scheinen entweder nur *Aspidin* oder nur *Filixs.* zu enthalten, so daß der Gehalt der einen Verb. die Ggw. der anderen ausschließen dürfte. Die aspidinreichen Extrakte sind wirksamer wie die filixsäurereichen. (Handelsbericht. April 1898.) v. SODEN.

Ernst Erdmann, Untersuchung von Malarin. Anschließend an die frühere (S. 856) Arbeit hat Vf. auch das eigentliche Malarin (Acetophenonphenetidid, D. R. P. 87897) untersucht und gefunden, daß dasselbe durch stark verd. Mineralsä. schon in der Kälte (bei -1° , 1% ig. HCl), durch schwache organische SS. (Weins. 10% ig) bei Zimmertemperatur in seine Komponenten zerlegt wird. Diese Zers. findet natürlich auch im Magen statt, so daß nicht das Malarin, sondern ein Gemisch von Acetophenon und Phenetidin zur Wirkung kommen. Es haben demnach die giftigen Eigenschaften der p-Phenetidinsalze auch völlige Gültigkeit bei Anwendung von Malarin. (Pharm. Ztg. 43. 228—29. 30/3. Halle a. S.)
v. SODEN.

Valentiner und Schwarz, Malarin. Die Firma bemerkt zu der vorstehenden Notiz, daß die Verbreitung des Malarins in der medizinischen Praxis ein genügender Beweis für die Grundlosigkeit der ERDMANN'schen Befürchtungen ist. (Pharm. Ztg. 43. 248. 6/4.)
v. SODEN.

Neue Arzneimittel. Tonalin ist ein aus der Arecanus gewonnenes Präparat gegen den Bandwurm, welches die wurmabtreibenden Alkaloide Arecaïn, Arecaïdin und Guvacin enthalten, dagegen möglichst frei von dem giftigen Arecolin sein soll. — *Toninervin* ist ein von A. CANTZLER in Bamberg dargestelltes, in W. ll. Chininsalz, welches 6,5% Fe_2O_3 enthält. Soll ein vorzügliches Roburans u. Stomachicum ein und infolge seiner Verb. mit Fe die dem Chinin eigentümlichen unangenehmen Neben- u. Nachwirkungen nicht besitzen. (Pharm. Ztg. 43. 231. 30/3.) v. SODEN.

C. André, Guajacyl. Das abfällige Urteil verschiedener Ärzte, unter diesen Prof. RECLUS, über das Guajakol in seiner Eigenschaft als lokales Anästhetikum zu Gunsten des Cocains führt Vf. darauf zurück, daß das in W. unl. Guajakol subkutan nur in einer Öllsg. angewendet werden kann, und dieses Lösungsmittel, wenn es sich um möglichst rasche Resorption und große Ausdehnung der zu anästhesierenden Fläche handelt, sicher weit ungünstiger sei, als W. Nachdem er festgestellt hat, daß das Guajakol in der zahnärztlichen Praxis, bei Verbrennungen zweiten Grades u. in der sog. kleinen Chirurgie als lokales Anästhetikum gute Dienste leistet, beseitigt er den Nachteil der Wasserunlöslichkeit des Guajakols durch Überführung desselben in seine Monosulfos., dessen Ca-Salz er „*Guajacyl*“ nennt. Die Darst. erfolgt auf übliche

Weise durch Sulfurieren des Guajakols mit der gleichen Gewichtsmenge reiner konz. H_2SO_4 bei mäßiger Temperatur. Das rohe Ca-Salz wird in 90% ig. A. gel., die Lsg. filtriert und zur Trockne gedampft. Nach dem Pulverisieren stellt das Guajacyl ein graumalvenfarbenes Pulver dar, ll. in W. und A., unl. in Öl. Mit einer 5–10% ig. wss. Lsg. hat O'FOLLOWELL in der Zahntechnik und in der kleinen Chirurgie z. T. recht gute Erfolge erzielt.

Nach einer theoretischen Betrachtung über den Einfluß der einzelnen chemischen Gruppen im Guajacyl auf den Grad der anästhesierenden Wirkung, glaubt Vf. von einem Derivat des Guajakols, welches an Stelle der Sulfogruppe eine Amidogruppe enthält, noch stärkere anästhesierende Eigenschaften erwarten zu können, und wird seine Unterss. in dieser Richtung fortsetzen. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 324–28. 1/4.)

DÜSTERBEHN.

Thymoljodid wird durch Zusatz einer Lsg. von 50 g Thymol, 58 g KJ u. 50 g NaOH in 500 ccm H_2O zu 2500 ccm Kochsalzlg., Filtrieren, Waschen des Nd., bis er chlorfrei ist, und Trocknen bei 27° dargestellt. Zus.: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{J}_2$. Anwendung: Als äußerliches Antiseptikum. (Amer. Drugg. and Pharm. Record; Apoth.-Ztg. 13. 260. 13/4.)

HESSE.

Analytische Chemie.

H. Hemmelmann, *Verbessertes Absorptionsfläschchen für Spektralanalyse*. Die zusammenge kitteten Absorptionsfläschchen sind gegen Nitratslgg. wenig widerstandsfähig. Die anderen Fläschchen zur spektralanalytischen Unters. haben wegen der geringen Größe nur eine kleine Öffnung. Das Füllen und Entleeren ist daher nur



Fig. 99.

mit Verlust ausführbar. Das in Fig. 99 abgebildete Fläschchen ist 20 cm lang, 1,8 cm breit, hat abgeschliffene, polierte Endflächen und zwei Öffnungen, so daß das Füllen und Entleeren ohne Verlust u. das Reinigen bequem erfolgen kann. (Chem.-Ztg. 22. 297–98. 13/4.)

HESSE.

George J. Hough, *Über den Gebrauch von Aluminium als Elektrode*. Aluminium kann in beschränktem Maße als Ersatz für Platin in der Elektrolyse angewandt werden, z. B. als Kathode in salpetersaurer Lsg. Dagegen ist die Benutzung als Anode, ferner in Lsgg. von Sulfaten und Chloriden nicht zulässig, außer bei Verwandlung derselben in die oxalsauren Doppelsalze. Auch von Cyanidlsgg. wird das Aluminium in der Kälte nicht angegriffen. Der Vorteil der Aluminiumelektroden besteht, neben ihrer Billigkeit, in ihrem geringen Gewicht und der dadurch erzielten größeren Genauigkeit beim Wägen des Niederschlags. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 302–3. April. [3/2].)

POBNER.

Edgar F. Smith und Daniel L. Wallace, *Elektrolytische Bestimmungen*. 1. Uran. Die Vff. hatten früher gefunden, daß man Uran aus der Lsg. seines Acetats als U_3O_8 elektrolytisch quantitativ abscheiden könne. Im Gegensatz hierzu gab dann HEIDENREICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1587; C. 96. II. 316) an, daß man Uran aus essigsaurer Lsg. nicht elektrolytisch bestimmen kann. Vff. wiederholen ihre Versuche mit einer Lsg., welche 0,1185 g U_3O_8 in 10 ccm Fl. enthielt. Hierzu wurden $\frac{5}{10}$ ccm Eg. gesetzt u. das Ganze auf 40 ccm verdünnt. Ein Strom

von $N.D_{40}$. — 0,18 Amp. ($V = 3$) fällt bei einer Temperatur von 70° in 6 Stdn. alles Uran aus und ergab gut stimmende Resultate. — 2. Kadmium. Auch die Einwände HEIDENREICH's (l. c.) bezüglich der elektrolytischen Bestimmung dieses Metalls widerlegen die Vff., indem sie ihre Verss. mit einer Leg. wiederholen, die 0,1656 g Kadmium in 10 ccm enthielt. Unter Zusatz von 1,5 ccm Phosphorsäure (D. 1,347) und einem Überschuß von Dinatriumphosphat wurde auf 100 ccm verd. u. bei 50° mit einem Strom von $N.D_{100}$. — 0,06 Amp. ($V = 3$) elektrolysiert. Nach 4 Stunden wurde der Strom auf 0,35 Amp., bezw. 7 Volt verstärkt, und nach 7 Stunden war das Kadmium quantitativ gefällt, und wurde ohne Stromunterbrechung ausgewaschen. Auch hier stimmen die Resultate gut überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 279—81. April. [26/2.] Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.)
POGNER.

George Auchy, *Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl durch nasse Verbrennung*. Bei der nassen Verbrennung des Kohlenstoffs ist, wie Vf. beobachtet, häufig ein Kaliapparat nicht ausreichend, um die Gesamtmenge der Kohlens. zu absorbieren. Dies hat seinen Grund darin, daß, im Gegensatz zur trockenen Verbrennung, die Kohlens. nicht allmählich, sondern plötzlich bei Beginn der Verbrennung entwickelt wird und viel weniger mit Sauerstoff verd. ist. Vf. macht eine große Anzahl von Analysen unter Anwendung zweier Apparate und bestimmt die im zweiten Apparat noch zurückgehaltene CO_2 -Menge. Es ist aus diesem Grunde auch empfehlenswert, statt der gewöhnlich gebrauchten Kalilauge vom D. 1,27 solche vom D. 1,40 zu verwenden. Auch über die durch die Trockenapparate hindurch entweichende Feuchtigkeitsmenge stellt Vf. Verss. an. Zum Schluß werden noch verschiedene andere Mängel der Methode und die zu ihrer Beseitigung vorgeschlagenen Vorkehrungen besprochen, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 243—53. April. [9/2.])
POGNER.

Thomas S. Gladding, *Bestimmung der Borsäure*. Etwa 1 g der zu untersuchenden Substanz wird mit wenig Methylalkohol in einen Kolben von etwa 150 cc hineingespült u. nach Zusatz von 5 ccm sirupöser Phosphors. ein Strom von Methylalkoholdampf hindurchgeblasen. Das mit Hilfe eines Kühlers kondensierte Destillat, etwa 100 ccm, wird mit einer genau neutralen Mischung von 40 ccm Glycerin und 100 ccm W. versetzt und mit Normalsodalag. titriert. Mit der Dest. muß natürlich so lange fortgefahren werden, bis keine S. mehr übergeht; gewöhnlich ist dieselbe in 30 Min. beendet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 288—89. April. [7/2.])
POGNER.

H. Haefelin, *Nachweis von Borsäure in Fleisch und Wurst*. In einem großen Probierrohr sd. man 10 g möglichst entfettetes, zerschnittenes Fleisch mit 2 ccm Glycerin, 4 ccm A., 4 ccm W. und einigen Tropfen HCl eine Minute lang, filtriert die Leg. durch ein feuchtes Filter und prüft das Filtrat mit Curcumapapier. (Rev. intern. falsific. 11. 58. März/April.)
HEFFELMANN.

Adolf Jolles u. Fr. Neurath, *Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Kieselsäure im Wasser*. Die Alkalimolybdate geben bekanntlich mit der Kiesels. bei Ggw. von freier HNO_3 eigentümliche gelbgefärbte Verbb. von komplexer Konstitution. Unter den Alkalisilicomolybdaten zeichnet sich das Kaliumsilicomolybdat durch die größte Löslichkeit aus u. besitzt in wss. Leg. die stärkste Gelbfärbung, die mit der Temperatur an Intensität zunimmt u. bei $70-80^\circ$ das Maximum erreicht. Diese Farbenrk. läßt sich zu einer annähernden quantitativen SiO_2 -Bestimmung in Wässern in gleicher Weise verwerten wie für die quantitative Bestimmung geringer P_2O_5 -Mengen. — Ausführung: Man l. 8 g Kaliummolybdat in 50 ccm W. u. setzt 50 ccm HNO_3 (D. 1,2) zu. In ein enges Probierglas giebt man 20 ccm des zu untersuchenden W., in welchem die Fl. eine etwa 18 cm hohe Schicht einnimmt, u. versetzt mit

1 ccm obiger Molybdatlsg. Zum Vergleich dienen Typen von sehr verd. Wasserglaslsg. von bekanntem Gehalt, die man in gleicher Weise behandelt. Die Typen und die zu untersuchende Probe stellt man nun in ein Wasserbad ein, erwärmt auf 80° u. vergleicht die Färbungen, indem man die Röhrchen gegen eine weiße Fläche hält. — P_2O_5 und As_2O_3 stören die kolorimetrische SiO_2 -Bestimmung nicht, da sich beide in der Regel nur in minimalen Mengen in WW. vorfinden und erst in entsprechend konz. Mengen der WW. nachweisen lassen. Jedenfalls kann man in einer Menge des W. durch wiederholtes Abdampfen mit HNO_3 die SiO_2 scheiden, das Filtrat auf das ursprüngliche Vol. bringen und in 20 ccm davon die Rk. mit K-Molybdat anstellen. Zeigt sich keine Gelbfärbung, so fehlt P_2O_5 oder As_2O_3 , tritt hingegen eine Gelbfärbung auf, so wird dieselbe bei der SiO_2 in Abzug gebracht u. gewährt zugleich ein Urteil über die Menge der vorhandenen P_2O_5 oder As_2O_3 . (In diesem Falle geht jeder Vorteil des kolorimetrischen Verfs. verloren, und man wird zweifellos korrekter Weise dann die einmal abgeschiedene SiO_2 abfiltrieren, glühen und wägen, als durch die Differenz zweier kolorimetrischer Schätzungen ermitteln. D. Rf.) (Z. angew. Chem. 1898. 315—16. 5/4. Wien. Lab. v. M. und A. JOLLES.)

HEFELMANN.

H. J. Hamburger, *Eine Methode zur Trennung und quantitativen Bestimmung des diffusiblen und nichtdiffusiblen Alkali in serösen Flüssigkeiten*. LOEWY u. ZUNTZ (PLÜGER's Arch. 58. 511; C. 95. I. 66), sowie GÜRBER (Sitzungsber. d. med. physik. Ges. Würzburg. 1895. Februar) haben gezeigt, daß nur ein Teil des Alkalis des Blutserums diffundiert, und daß ein Teil des nicht diffundierbaren an Eiweiß gebundenen Alkalis nach Durchleiten von Kohlensäure in diffundierbares Alkali übergeführt wird. Vf. bestimmt den diffundierbaren Anteil durch Vermischen des Serums mit dem doppelten Volum 96%igem A., Auswaschen mit 96%igem A. und Titrieren der alkoh. Lsg. mit $\frac{1}{100}$ N.-Weinsäure. Die Verss. zeigen, daß die alkoh. Lsg. sämtliches diffusibles Alkali und der Nd. nur nichtdiffusibles enthält. Vor der Titrierung wird die alkoh. Lsg. bis auf das ursprüngliche Volum des Serums oder Blutes verd. Das als Indikator dienende Lackmoidpapier reagiert erst bei einem bestimmten Weinsäureüberschuß, weshalb um so größere Werte für Alkali erhalten werden, je mehr die Fl. verd. wird. — Handelt es sich um vergleichende Bestimmungen, so läßt sich die Methode abkürzen, indem man das Blut, resp. Serum mit dem doppelten Vol. A. vermischt und von dem Filtrate einen aliquoten Teil nimmt. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1898. 1—30. 7/4. Utrecht.)

SIEGERIED.

Balland, *Zur Untersuchung des Aluminiums*. Vf. wiederholt die analytischen Vorschriften zur Unters. der Al-Geräte für den Heeresbedarf, die er jüngst gegeben (97. II. 220), und betont nochmals, daß dieselben lediglich für den genannten Zweck bestimmt sind. Die von DEFACQZ erhobenen Einwände gründen sich zum teil auf eine nicht genaue Einhaltung der Versuchsbedingungen Vf.'s, zum anderen Teil sind dieselben irrelevant im Hinblick auf den praktischen Zweck. (Ann. Chim. anal. appl. 3. 109—10. 15/4.)

HEFELMANN.

Fr. Moldenhauer, *Analytische Bestimmung des Bleies in Erzen*. Vf. empfiehlt, wenn die Tiegelprobe im Stich läßt, oder deren Resultat angefochten wird, folgendermaßen zu verfahren: 2 g des feingepulverten Erzes werden mit starker HCl gekocht, bis die Gasentwicklung aufhört. Bei starkem Antimongehalt wird dann 2—3 mal mit HCl zur Trockene verdampft, wodurch alles Antimon entfernt wird. Anderenfalls werden die Sulfide durch Zusatz von Salpetersäure u. Eindampfen vollständig oxydiert. Der Rückstand wird mit HCl gekocht, heiß filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird zur Lsg. des auskristallisierten Chlorbleies erhitzt, mit NH_3 annähernd neutralisiert und mit H_2S gesättigt. Der Sulfidnd. wird mit W. und Schwefelammonium ausgewaschen, etwas getrocknet und dann mit dem Filter im Tiegel mittels konz.

Salpeters. oxydiert; nach dem Abdampfen der Salpeters. wird dieselbe Operation noch einmal wiederholt und dann mit konz. Schwefels. gekocht, mit W. verd., nochmals gekocht und nach dem Erkalten, das schwefelsaure Blei abfiltriert, getrocknet und gewogen. (Chem.-Ztg. 22. 256—57. 30/3. Garrucha. Spanien.) MEYER.

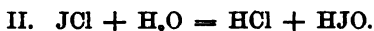
Head, Elektrolytische Probe für arsen- und antimonhaltiges Kupfer. Nach SMITH läßt sich Arsen aus einer zu elektrolysierenden Kupferlag. durch Abdampfen derselben mit Brom entfernen. Low führt dieses Verf. in der Weise aus, daß er eine Lag. von 2 g Schwefel in 10 ccm Brom zu der schwach salzsauren Cu-Lsg. hinzufügt, kurze Zeit kocht u. dann mit 10 ccm starker H_2SO_4 zum Sieden erhitzt, wobei alles Arsen entweicht. Vf. verfährt bei Ggw. von Antimon in analoger Weise, indem er die salzsaure Lsg. bis nahe zur Trockne verdampft, dann mit einer Lag. von 2 g Schwefel in 10 ccm Brom bis zur Teigkonsistenz konzentriert, 20 ccm Brom zusetzt und auf dem Sandbade abdampft, bis sich keine weißen Dämpfe von Antimonbromid mehr zeigen, und das Kupfersalz völlig trocken u. hellgrau geworden ist. (Transact. of the Americ. Inst. of Min. Eng.; Berg.-Hüttenm.-Ztg. 57. 139. 15/4.) MEYER.

H. W. Wiley und W. D. Bigelow. Über die aus analytischen Daten berechneten Verbrennungswärmen von Cerealien und Cerealien-Produkten in Sauerstoff. Die Berechnung der Verbrennungswärmen solcher Prodd. macht Schwierigkeiten, weil dieselben aus verschiedenartigen Subst. zusammengesetzt sind, deren Verbrennungswärmen bedeutend differieren. Kohlehydrate. Isomere Kohlehydrate zeigen ähnliche, aber nicht gleiche Verbrennungswärmen; so sind die letzteren für je ein Gramm-Molekül $C_6H_{12}O_6$, $C_{12}H_{22}O_{11}$ und $(C_6H_{10}O_5)_n$ 673, 1351 u. 678 Kalorien. Bei den Derivaten nimmt die Verbrennungswärme ab, wenn das Verhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff zu Kohlenstoff wächst. Die Werte sind gewöhnlich für Pentosen niedriger als für Hexosen, für Disaccharide und Polysaccharide höher als für einfache Dextrose. In einem Beispiel berechnen die Vff. für 1 g eines Mehls, das 74% Kohlehydrate enthielt, eine Verbrennungswärme von 3087,5 Kalorien unter Berücksichtigung der genauen Zus. Vegetabilische Proteïne. Hier sind die Differenzen für die verschiedenen Verbb. noch viel größer. Ferner muß berücksichtigt werden, daß die Cerealien noch andere Stickstoffverbb. von viel niedriger Verbrennungswärme enthalten. Man muß daher neben dem Gesamt-Stickstoff, zunächst noch den Stickstoff der Nicht-Proteide bestimmen. Aus dem letzteren berechnet man diese Substanzen durch Multiplikation mit 4,05 als Asparagin, dessen Verbrennungswärme 3400 ist. Der Rest des Stickstoffs wird als Proteide berechnet und für diese als Faktor der Verbrennungswärme 5900 gewählt. Öle der Cerealien. Die Verbrennungswärmen für ein Gramm der verschiedenen Öle schwanken von 9280 bis 9359. Als durchschnittlicher Faktor wird 9300 gewählt. Es muß berücksichtigt werden, daß der Ätherextrakt der Cerealien einerseits nicht die Gesamtmenge der Fette, dies gilt besonders für die Lecithine, andererseits neben den Fetten noch andere Verbb. enthält. Für einige Cerealien, z. B. Erbsen, ergeben sich daher ziemlich bedeutende Differenzen vom wahren Wert, wenn man den Ätherextrakt mit dem Faktor 9300 in Rechnung bringt. Vergleichung der berechneten und beobachteten Werte. Bezüglich dieser Zusammenstellung muß auf das Original verwiesen werden. Außer für Erbsen ist die Übereinstimmung der Werte ganz befriedigend. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 304—16. April. [10/3.]. Chem. Lab. of the U. S. Department of Agriculture. POSNER.

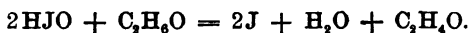
J. J. A. Wijs, Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode. In der sog. HÜBL'schen Lsg., welche durch Zusammenfügen von alkohol. Sublimat- u. Jodlsg. erhalten wird, vollzieht sich folgende Rk.:



Dieselbe Lsg. entsteht, wenn man HgJ_2 in Chlorjod auflöst. Durch die Wirkung des im A. vorhandenen W.'s wird ferner folgende Rk. vor sich gehen:

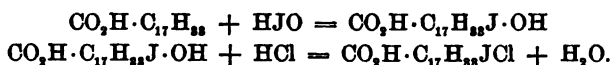


Beide Rkk. sind reversibel und führen zu einem Gleichgewichtszustand. Die Verhältnisse komplizieren sich noch durch die sekundäre Umsetzung der unterjodigen S. zu Jod u. Jodsäure; diese Reaktionsprodd. wirken dann bei Ggw. von HCl wiederum unter Rückbildung von JCl auf einander ein, so daß Gleichung I u. II das Gesamtergebnis der in der HÜBL'schen Lsg. sich abspielenden Vorgänge darstellt. Beim Aufbewahren zers. sich diese Lsg. allmählich, und zwar liegt das, wie Vf. ausführt, an einer Oxydation des A.'s durch die unterjodige S. unter Aldehydbildung, wobei die Lsg., indem für jedes zers. Molekül HJO ein Mol. HCl frei wird (Gleichung II), sauer wird, was mit den tatsächlichen Beobachtungen übereinstimmt:



Man erreicht deshalb eine größere Haltbarkeit der Lsg., wenn man von vornherein die B. der unterjodigen S. möglichst einschränkt, d. h. das Wasser möglichst ausschließt (WELMANS) oder durch Zusatz von starker HCl einerseits die elektrolitische Dissociation des HgCl_2 herabsetzt und andererseits die Zers. des JCl nach Gleichung II dadurch beschränkt oder ganz unterdrückt. Vf. hat die Aldehydbildung in HÜBL'scher Lsg. direkt nachgewiesen.

Von den in der HÜBL'schen Lsg. vorhandenen Körpern bewirkt nun nicht das Chlorjod, wie meist angenommen, die Addition an Fette, sondern die unterjodige S. Es zeigt sich nämlich, daß die Additions geschwindigkeit am kleinsten ist, wenn der Chlorjodgehalt der Lsg. am größten ist. Vf. weist nach, daß man unterjodige S. direkt zur Jodzählbestimmung der Fette verwenden kann, und daß die Additions geschwindigkeit in diesem Falle eine sehr erhöhte ist; überhaupt wird dieselbe stets gesteigert, wenn der Gehalt an unterjodiger S. in der verwendeten Lsg. wächst. Für jedes Molekül unterjodiger S., welches vom Fette addiert wird, muß nun 1 Mol. freie Salzs. entstehen (Gleichung II). Da aber dies in praxi nicht annähernd der Fall ist, so nimmt Vf. an, daß das Additionsprod. gleichzeitig HCl bindet. Für Ölsäure:



Das Resultat ist also dasselbe als wäre JCl und nicht JOH addiert. Dies gilt aber nur für den Fall, daß die Lsg. von vornherein stark sauer war, also für die WALLER'sche Lsg., während bei Verwendung von weniger sauren Legg. eine Zers. des Additionsprod. im Sinne der Gleichung $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{JCl} = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{J} + \text{HCl}$ stattzufinden scheint. (Z. angew. Ch. 1898. 291—97. 29/3. Delft.) MEYER.

Henry Leffmann, Über die Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch. Setzt man eine frisch bereitete Lsg. von Diamidobenzol zu roher Milch und fügt wenige Tropfen H_2O_2 -Lsg. hinzu, so erscheint sofort eine dunkelbraune Färbung. Vf. fand, daß diese Farbenrk. in bemerkenswertem Grade auch bei einer auf $76,5^\circ$ erwärmten Milch eintritt, jedoch nach weiterem Erwärmen der Milch auf 82° ausbleibt. Mittels dieser Probe läßt sich wahrscheinlich pasteurisierte Milch von sterilisierter unterscheiden. Vollmilch, gewöhnliche entrahmte Milch und durch den Separator entrahmte Milch liefern die nämliche Farbenrk. Zu letzterer kann auch der photographische Entwickler Amidol benutzt werden, während Eikonogen u. verschiedene Amido-, Hydroxyl- u. Carboxylderivate des Benzols und Naphtalins indifferent sind. Rohe, saure Milch giebt die Rk. und selbst bei fortgeschrittener Zers. tritt dieselbe noch in schwächerem Grade ein. — Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß die im Handel erhältlichen Enzyme und Fermente, Legg. von Blut u. Eialbumin die

Rk. nicht liefern, dagegen trat die Rk. im Filtrat von der $MgSO_4$ -Fällung von roher Milch sofort ein. Kondensierte Milch und Käse gaben die Rk. nicht. — Die Leg. des Diamidobenzols muß stets frisch bereitet sein. (Analyst 23. 85—86. Apr. [2/2.* London.].)

HEFELMANN.

M. Holtz, *Zur Unterscheidung der Holzteere*. Vf. hat die von HIRSCHSOHN (Pharm. Z. f. Rufsland 36. 211; C. 97. I. 1264) angegebenen Rkk. an verschiedenen Teersorten aus deutschen Bezugsquellen geprüft. Die Probe Wachholderteer war nicht ganz vollständig in Terpentinöl löslich; das Wachholderteerwasser färbte sich mit $FeCl_3$ rot. Die Buchenteerproben waren in Anilin vollkommen löslich; ihre wäss. Ausschüttelungen gaben mit $FeCl_3$ eine vorübergehende Rotfärbung. (Apoth.-Ztg. 13. 249—50. 9/4.)

v. SODEN.

E. Hirschsohn, *Prüfung von Perubalsam*. Reiner Perubalsam giebt beim $\frac{1}{2}$ stünd. Erwärmen mit Kalkwasser keine feste M. Mit 80%iger Essigs. giebt echter Perubalsam nur eine schwache Trübung, aus der sich keine Öltröpfchen abscheiden. Beim Schütteln des PAe.-Extraktes mit Cu-Acetat entsteht keine grünblaue oder grüne Leg.; dasselbe Extrakt bleibe auf HCl-Zusatz farblos. (Rev. intern. falsific. 11. 59. März/April.)

HEFELMANN.

T. F. Hanausek, *Zur Fälschung des Piments*. Eine Pimentprobe erwies sich als mit Kakaoschalen verfälscht. Wenn ein Pimentpulver homogene, rötliche, scharfkantige, an zwei (oder auch nur an einer) Seiten dunkelbraun begrenzte Partikel u. reichlich Spiroiden mit abgerollten und in Stücke gebrochenen Verdickungsbändern aufweist, so ist Zusatz von Kakaoschalen zu vermuten. Zur endgültigen Entscheidung ist noch das Auffinden des Schwammparenchyms und der einfachen Sklereidenlage notwendig; letztere darf nicht mit den Sklereiden der Brassica- (oder einer anderen Cruciferen-) Samenschale verwechselt werden. (Z. Unters., Nahr.- u. Genussm. 1898. 245—47. April. Wien. K. K. Allg. Unters.-Anstalt f. Lebensmittel.)

HEFELMANN.

J. Froidevaux, *Nachweis von Farbstoffzusätzen zur Milch, insbesondere von Orleans*. Zur Verdeckung der bläulichen Farbe von Misch- und Magermilch pflegt man in Paris seit einigen Monaten häufiger gelbe Farbstoffe zuzusetzen, jedoch in so geringer Menge, daß der Konsument keinen Verdacht schöpft. In der Regel zeigt solche Milch normale weiße Farbe, weist dieselbe nur einen Schimmer einer anderen Farbe auf, so prüft Vf. auf Farbstoffe. Orleans färbt Milch fleischfarben, Safran schwach orangegelb, Curcuma schwach grünlichgelb, Möhrensaft orangegelb und Orange III Poirier fleischfarben. Auf Zusatz von 1 ccm HCl zu 20 ccm Milch nimmt die Intensität der Färbung schwach zu, wenn Pflanzenfarben verwendet wurden, sie geht in Rosa über, falls Orange III zugegen ist. NH_3 verändert nur eine Curcumafärbung in gelbbraun. Das Milchkoagulum läßt die Färbung schon besser erkennen. Man setzt zu 250 ccm Milch 5—6 Tropfen Labessenz, läßt die Milch 15 Stdn. bei 25—30° stehen, gießt das Koagulum auf ein Filter u. läßt abtropfen. Pflanzenfarbstoffe werden unter B. eines Lackes von Casein völlig fixiert. Orleans färbt das Koagulum fleischrot, Safran gelb, Curcuma grünlich gelb, Möhrensaft goldgelb, während Orange III die weiße Farbe nicht verändert und das Serum nur gelblich färbt. — Zur Erkennung von Orleans u. Safran empfiehlt sich vor allem die Behandlung mit ADAM'scher Leg. und Ausfärbung von Papier. 50 ccm Milch werden mit dem gleichen Vol. ADAM'scher Leg. im Scheidetrichter vorsichtig geschüttelt. Nach Trennung der Schichten hat die Ä.-Leg. alles Fett aufgenommen, aber nur Spuren von etwa vorhandenem Orleans oder Safran gelöst. Die untere Schicht läßt man in ein kleines Becherglas ab und legt 4 Tage lang einen Streifen Filtrierpapier ein, der dann bei Ggw. von Orleans rotorange gefärbt ist. Man schneidet den zwischen Filtrierpapier abgepressten Streifen in zwei Teile und taucht

den einen in konz. H_2SO_4 ein, worauf vor Zers. des Papiers Blaufärbung eintritt, den anderen in 2%ig. H_2SO_4 , worauf bei Ggw. von Orleans eine Rosafärbung erscheint. Bei Ggw. von Safran ist der Streifen gelb gefärbt, u. die Farbe geht beim Behandeln mit 2%ig. H_2SO_4 in schwach orangegelb über. — An Stelle von Filtrierpapier kann man vorteilhaft appreturfreie, am besten öfters gebleichte Leinwand zu obigen Proben verwenden. (Ann. Chim. anal. appl. 3. 110—14. 15/4. Paris. Städt. Lab.)

HEFELMANN.

C. B. Cochran, *Nachweis fremder Fette in Schweineschmalz und Butter*. Man giebt 2 ccm des geschm. Fettes in ein Hahnmeßrohr und fügt 22 ccm Amylalkohol hinzu. Man erwärmt auf 38°, läßt auf 16—17° erkalten und beläßt das Rohr 3—4 Stdn. bei dieser Temperatur. Es bildet sich ein für jedes Fett charakteristischer Nd., den man abfiltriert und in Ä.-Lsg. löst. Die äth. Lsg. läßt man in einem mit Wattepfropf verschlossenen Rohr verdunsten u. prüft die ausgeschiedenen Krystalle mikroskopisch. Bei Butter und Margarine verwendet man auf 2 ccm Fett nur 8 ccm Amylalkohol. Stearinreiche Fette liefern weit stärkere Ndd. als andere: Rindstalg liefert einen Nd. von 16 ccm, bei Oleostearin wird fast das ganze Rohr vom Nd. erfüllt, Schmalz dagegen giebt nur einen Nd. von 4 ccm. (Rev. intern. falsific. 11. 49. März/April.)

HEFELMANN.

P. Soltsien, *Zum Nachweis des Sesamöles in Butter und Margarine*. (Rev. intern. falsific. 11. 49—50. — C. 98. I. 224.)

HEFELMANN.

G.-A. Le Roy, *Nachweis von Sägespänen im Mehl*. Der Nachweis von Sägespänen im Weizenmehl geringerer Qualität, wie z. B. der Weizenkleie, im Gersten-, Hafermehle etc., welche normaler Weise Cellulosestrümmen ihres eigenen Kornes enthalten, gelingt am besten mit einer alkoh. Lsg. von Phloroglucin, welche mit Phosphors. stark angesäuert ist. Diese Lsg. erteilt beim Anfeuchten des verdächtigen Mehles und leichten Anwärmen den Sägespänepartikelchen eine intensiv karminrote Farbe, wogegen die Cellulose der Getreidekörner davon gar nicht oder nur sehr schwach gefärbt wird, wenigstens im Anfange der Einw. Die Stärkekörner bleiben farblos. Man kann die gefärbten Partikelchen schon mit bloßem Auge, besser mit einer Lupe erkennen. Die salzs. Lsg. des Phloroglucins wirkt ebenfalls ein, jedoch ist der Farbenunterschied zwischen der Holzcellulose u. der Cellulose des Getreidekornes weniger scharf ausgeprägt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1047—48 [4/4.*].)

PROSKAUER.

Francois G. Benedict und R. S. Norris, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Alkohol*. Die von BODLÄNDER vorgeschlagene Methode, den A. in einer Lsg. von Chroms. in konz. Schwefels. zu oxydieren, giebt nach den Verss. der Vff. keine befriedigenden Resultate, weil Aldehyd dabei entweicht. Wo nur annähernde Resultate verlangt werden, kann man mit Kaliumpermanganat oxydieren u. den Überschufs des letzteren durch Titration bestimmen, doch ist auch diese Methode nicht für alle Zwecke anwendbar. Die Vff. empfehlen folgende modifizierte Chromsäuremethode. Man löst 2 g Kaliumbichromat in möglichst wenig W. und füllt unter Vermeidung starker Erhitzung mit konz. Schwefels. zu 500 ccm auf. Von dieser Chromsäurelsg. wird der Titer gegen eine titrierte Eisenammoniumsulfatlsg. bestimmt, indem man letztere im Überschufs zusetzt und mit Permanganat zurücktitriert. Dann wird der Wirkungswert der Chromsäurelsg. gegen eine Mischung von A. und W. bestimmt, deren Alkoholgehalt genau bekannt ist, indem man letztere mit einem Überschufs der Chromsäurelsg. unter Schütteln auf 98° erhitzt, dann mit Eisenammoniumsulfat entfärbt und den Überschufs des letzteren mit Permanganat bestimmt. In gleicher Weise wird die zu untersuchende Fl. titriert. Beim Abmessen der Chromsäurelsg. muß man wegen ihrer Viskosität sehr gleichmäßig arbeiten. Will man kleine

Mengen A. in der Luft bestimmen, so ist das beste Absorptionsmittel für denselben konz. Schwefels. Über die von letzterer aus einem Luftstrom absorbierten Alkoholmengen werden genaue Verss. mitgeteilt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**, 293—302. April. [12/3.] Middletown. Wesleyan Univ.)
POSNER.

Adrian und Trillat, *Beitrag zur Kenntnis der Reaktion der Phosphorsäure auf Glycerin*. Vff. weisen, wie früher (S. 907) auch in dieser Arbeit nach, daß sich die Phosphoglycerins. aus ihren Salzen durch andere SS. nicht in Freiheit setzen läßt, weil sie sich bei der Konzentration zers., u. weil man saure Salze erhält, welche in der Phosphoglycerins. gel. bleiben. Der Inhalt der übrigen Mitteilungen deckt sich mit dem Referate S. 907. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**, 266—70. 5/4.) PROSK.

Edward Kremers u. Martha M. James, *Über die volumetrische Bestimmung von Salicylsäuremethylester*. Die Verfasser modifizieren die von EWING (Proceedings of Am. Pharm. Association **40**, 196) vorgeschlagene Methode zur volumetrischen Analyse des Salicylsäuremethylesters dahin, daß sie eine genau gewogene Menge des Esters mit einer bekannten Menge Normalkalilauge durch 5 Minuten langes Kochen verseifen und die unverbrauchte Menge des Ätzkalis durch Titration wie Normalsalzs. bestimmen. Die verbrauchte Alkalimenge in Kubikzentimetern multipliziert mit 0,152 ergibt die Menge des Esters in Gramm. Auch die von MESSINGER und VORTMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 2753) für Phenole vorgeschlagene Methode der Titration mit Jod kann zur Bestimmung des Salicylsäureesters gebraucht werden. Die abgewogene Estermenge (ca. 5 g) wird mit 7 Molekülen Ätzkali verseift und nach dem Abkühlen auf 500 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Fl. werden erhitzt, mit ca. 50 ccm $\frac{1}{10}$ Normaljodlsg. geschüttelt u. nach dem Abkühlen wieder auf 500 ccm verd. In 100 ccm dieser Fl. wird der Überschufs an Jod mit $\frac{1}{10}$ Normalthiosulfatlsg. bestimmt. Die hieraus berechnete, für die 100 ccm der Fl. verbrauchte Menge Jodlsg., multipliziert mit 0,631825 = $(\frac{1}{50} \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,0025273)$ ergibt die Estermengen in Gramm.

Bei einiger Übung soll die Methode gute Resultate liefern. Für die Berechnung des Faktors ist zu Grunde gelegt, daß 1 Mol. Ester 6 Atome Jod verbraucht. (Pharmac. Review **16**, 130—33. April.)
POSNER.

E. Haselhoff, *Die Bestimmung des Senföles*. Vf. hat nach den Verfahren von O. FÖRSTER (Landw. Ver.-Stat. **35**, 209), von V. DIRKS in der Modifikation von A. SCHLICHT (Z. anal. Ch. **30**, 661) und von M. PASSON (Z. angew. Ch. **1896**, 422) vergleichende Unterss. ausgeführt; bei dem Verf. von SCHLICHT wandte er neben KMnO_4 -Lsg. als Oxydationsmittel auch Br-W. an. Es ergab sich, daß die nach diesen Verff. erhaltenen Zahlen nicht absolut genau sind, im allgemeinen aber für die Bestimmung des Senföles genügen und unter sich hinreichend übereinstimmen. Die Anwendung von Br-W. an Stelle von alkal. KMnO_4 -Lsg. giebt zwar höhere, dem vorhandenen Senfögehalt näher liegende Zahlen, als die anderen Verff., jedoch muß diese Modifikation des SCHLICHT'schen Verfs. noch weiter geprüft werden. SCHLICHT's Verff. erscheint leichter ausführbar als FÖRSTER's Verff. Es ist gleichgültig, ob die Substanz frisch oder entfettet mit Wasserdämpfen destilliert wird. — Der Hauptzweck vorliegender Unters. war, festzustellen, ob die Angaben von SCHUSTER und MECKE (Chem.-Ztg. **16**, 1954), wonach sich nach dem Erhitzen der gemahlene Samen auf 70°, wie dies in den Ölmühlen mit dem Mahlen vor dem Pressen geschieht, eine größere Ausbeute ergibt, stets zutreffen. Vf. konnte diese Beobachtungen nicht bestätigen und nur eine sehr geringe Zunahme nach dem Erhitzen des Mahlgutes konstatieren. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **1898**, 235—39. April. Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.)
HEFELMANN.

Giulio Morpurgo, *Über die Aschenbestimmung im Zucker und in zuckerreichen Flüssigkeiten*. Die Veraschung speziell zuckerreicher Weine nimmt Vf. folgendermaßen vor: Den Rückstand des Weines, der zur Extraktbestimmung verwendet wurde, löst man in der Platinschale mit ca. $\frac{1}{2}$ seines Volums Wasserstoffsuperoxyd und verdunstet vorsichtig auf offener Flamme zur Trockne, bis die M. ganz braun geworden ist. Dann läßt man sie ganz abkühlen und giebt wieder einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Nun trocknet man die M. und beginnt vorsichtig das Verkohlen. Die verkohlte M. wird angezündet, u. man läßt, ohne die Platinschale weiter zu erwärmen, das Ganze verglimmen. In manchen Fällen genügt ein sehr leichtes Glühen der Platinschale, um die M. in eine rein weiße Asche zu verwandeln. Ist dies nicht der Fall, so wird nach dem Erkalten der M. Wasserstoffsuperoxyd auf jene Stellen getropft, wo die M. noch verkohlte Stellen zeigt, und endlich nach vorsichtigem Trocknen leicht zum Glühen erhitzt. Die Operation ist fertig, wenn beim Glühen keine Funkenerscheinung mehr sichtbar wird.

Die Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes ist eine mechanische u. eine chemische. Das angewendete Wasserstoffsuperoxyd muß frei von fixen Bestandteilen sein. — Auf diese Weise erhält man in einer halben Stunde eine rein weiße Asche aus 5 g Zucker oder aus dem Verdampfungsrückstande von 25 ccm eines Weines von 20% Zuckergehalt. (Chem.-Ztg. 22. 257. 30/3. Triest.) MEYER.

Ed. Polenske, *Über die quantitative Bestimmung des Zuckers im Fleisch und Harn*. Vf. läßt 200 g fein zerhacktes Fleisch mit 600 ccm k. W., event. unter Zusatz von wenig Essigs., $\frac{1}{2}$ Std. stehen, erhitzt bis zum Sieden und seiht den Brei nach dem Erkalten durch dünnen Flanell ab. Der ausgepresste Rückstand wird noch zweimal in gleicher Weise extrahiert. Dem Fleische zugesetzte Zuckermengen wurden dann nach dem Verf. von PESKA mittels amoniakal. Kupferlsg. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 20. 372; C. 95. I. 1044) in dem so bereiteten Auszuge wiedergefunden. Eine Behandlung der Fleischauszüge mit Bleiacetat ist nicht zu empfehlen, weil die hierzu erforderlichen großen Mengen dieses Salzes Zuckerverluste herbeiführen; ebenso ist eine Reinigung der Auszüge mit A. zwecklos. Die drei Auszüge werden nacheinander durch ein genähtes Filter gegossen, mit Tierkohle auf dem Wasserbade auf 250 ccm verdunstet, filtriert, die Kohle nachgewaschen und das Filtrat bis auf ca. 250 ccm eingeeengt. Darauf wird die Fl. mit NH_3 übersättigt und auf 300 ccm aufgefüllt. Nach einer Viertelstunde wird die Fl. von dem entstandenen Nd. durch Filtrieren befreit u. sofort mit einigen Tropfen Eg. neutralisiert. Die so erhaltenen Auszüge sind fast farblos u. lassen die Endrk. gut erkennen. Die geringen Ausscheidungen, welche durch die h. Kupferlsg. noch entstehen, wirken bei einiger Übung nicht störend. Das Fleisch, auch der Harn enthalten bekanntlich neben dem Zucker noch reduzierend wirkende Substanzen. Die Menge derselben ist zwar nicht groß, tritt aber bei dem geringen Zuckergehalte der Fleischauszüge mehr in den Vordergrund, so daß es sich hier eigentlich um die Bestimmung der reduzierenden Substanz handelt. Dieser Fehler haftet jedoch auch den Zuckerbestimmungen mit alkalischer Kupferlsg. an.

Schwierig gestaltet sich der Nachweis von Rohrzucker, der bekanntlich häufig zur Erzielung einer schöneren roten Farbe dem Pökel- und Wurstfleisch zugesetzt zu werden pflegt, da derselbe eine Inversion erleidet. Zudem enthalten die Fleischauszüge selbst Substanzen, die durch Inversion reduzierend wirken, wie Glykogen. Letzteres wurde erst durch 3std. Erhitzen mit 10% Salzs. fast vollständig invertiert. Dieses abweichende Verh. benutzt Vf. zum Nachweise von Rohrzucker u. Glykogen. Wurden 100 ccm des obigen Fleischauszuges mit nur 5 Tropfen Salzs. bei stark saurer Rk. $\frac{1}{2}$ Std. lang invertiert, so entsprach die Reduktionskraft der Fl. lange nicht der zugesetzten Zuckermenge; die völlige Inversion wurde erst bei Verwendung

von etwa 2 ccm Salzs. erzielt. Aus den angestellten Verss. mit reinem Fleische ging hervor, daß in den Fleischauszügen durch die Inversion verhältnismäßig nur kleine Mengen reduzierender Subst. erzeugt wurden. Eine genaue quant. Bestimmung des Zuckerzusatzes in gezuckertem Fleisch wird sich in den allermeisten Fällen nicht ausführen lassen.

Die amoniakal. Kupferlsg. ist auch für diabetische Harne verwendbar. Zuckerreiche Harne, die, um sie 0,5%,ig zu machen, mit der drei- bis mehrfachen Menge W. zu verd. sind, werden hierdurch schon genügend entfärbt. Zuckerärmere Harne können mit Kohle und NH_3 , wie oben behandelt werden, wenn die Farbe störend wirkt. Die PESKA'sche Methode ergab bei Harnen unter sich besser übereinstimmende Resultate, als die gewichtsanalytische, mit der sie in bezug auf die gefundenen Werte keine nennenswerten Unterschiede zeigte. In einer Anzahl normaler Harne fand Vf. 0,09—0,163% auf Glukose berechnete reduzierbare Substanzen. (Arbb. Kais. Ges.-A. 14. 149—52.)

PROSKAUER.

H. W. Wiley und W. H. Krug, *Vergleichung der Methoden zur Stärkebestimmung*. Bei der Vergleichung der verschiedenen zur Stärkebestimmung vorgeschlagenen Methoden kommen die Vf. zu folgenden Resultaten: Alle Methoden, welche auf Polarisierung der Stärke oder der daraus erhaltenen Dextrose beruhen, geben Anlaß zu bedeutenden Fehlern und sind daher nicht brauchbar. Bei der Hydrolyse der Stärke durch Dampf unter Druck muß durch Zusatz einer organischen S. die B. von Karamel vermieden werden, auch muß bei der Bestimmung eine Korrektur für die durch Hydrolyse der Pentosane gebildeten Zucker angebracht werden. Die zuverlässigsten Resultate gab eine Kombination der LINDER'schen Methode, die Proteine zu lösen, mit der Diastasemethode. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 253—66. April [15/2.] Chem. Lab. of the U. S. Department of Agriculture.)

POSNER.

H. W. Krug u. H. W. Wiley, *Die Löslichkeit der Pentosane in den zur Stärkebestimmung verwendeten Reagenzien*. Bei der Bestimmung der Stärke wird dieselbe entweder durch Erhitzen mit W. unter Druck oder durch Diastase hydrolysiert. Bei der ersteren Methode werden infolge Lsg. von Pentosanen immer zu hohe Resultate erhalten, während dies, wie die Verss. der Vf. zeigen, bei Anwendung von Diastase nicht der Fall ist. Die letztere Methode ist daher, wenn es sich um genaue Resultate handelt, vorzuziehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 266—68. April [15/2.] Chem. Lab. of the U. S. Department of Agriculture.)

POSNER.

Karl Dieterich, *Zur Analyse der Fette und Harze*. Gegenüber FAHRION (S. 1003) bemerkt Vf., daß er die fraktionierte Verseifung schon seit über Jahresfrist bei der Analyse der Harze angewendet habe. Für unberechtigt hält es Vf., wenn FAHRION bei Kolophonium von verseifbaren und unverseifbaren Anteilen spricht, da es sich hierbei um ein esterfreies Harz handelt, das aus dem Anhydrid der Abietinsäure, aus geringen Spuren von Protokatechusäure und aus einem kleinen Anteil indifferenten Stoffe besteht. Die von FAHRION „unverseifbare“ Bestandteile genannten Körper sind mit den unverseifbaren Stoffen der Fette nicht identisch u. sind von TSCHIRCH als Resene bezeichnet worden. Als unangebracht erklärt Vf. ferner den Vorschlag FAHRION's, zur Bestimmung dieser indifferenten Stoffe den verdunsteten A. durch W. zu ersetzen, da man bei der Rücktitration zu niedrige Werte erhält. (Z. angew. Ch. 1898. 316—18. 5/4. Helfenberg.)

HEFELMANN.

H. Droop Richmond, *Zusammensetzung von Milch und Milchprodukten*. 12 907 eingelieferte Milchproben, die direkt von den Gütern kamen, zeigten im Jahresdurchschnitt folgende Zus.:

	Morgenmilch	Abendmilch	Durchschnitt
D ¹⁶	1,0324	1,0320	1,0322
Trockensubstanz, Procente	12,54	12,98	12,76
Fett, Procente	3,60	4,03	3,82
Fettfreie Trockensubstanz, Procente	8,94	8,95	8,94

Eine merkliche Depression der fettfreien Trockensubstanz auf 8,75 trat in den Monaten Juli und August ein. In Ausnahmefällen fiel die fettfreie Trockensubstanz unter die Grenze von 8,5%. — Drei abnorme Milchproben zeigten folgende Zus.:

	D ¹⁶ .	Trocken- substanz	Fettfreie Trocken- substanz	Fett	Milchzucker	Eiweiß	Asche
I. Procente . .	1,0294	12,63	8,28	4,35	4,14	3,38	0,76
II. Procente . .	1,0288	12,34	8,14	4,20	4,13	3,29	0,71
III. Procente . .	1,0355	13,63	9,83	3,80	4,67	4,35	0,77

Bei Mischmilch ganzer Herden fällt nach mehrjähriger Beobachtung die fettfreie Trockensubstanz nur selten unter 8,5%:

Fettfreie Trockensubstanz	8,4—8,5	8,3—8,4	8,2—8,3	8,1—8,2	8,0—8,1	<8,0
Prozentzahl der Proben	1,892	0,242	0,027	0,022	0,008	0,002.

Vf. empfiehlt mit Recht, daß man bei allen verdächtigen Proben auch Eiweiß und Asche bestimme. — Zur Reinigung von Äther zur Milchanalyse fraktioniert Vf. den Ä. aus dem Wasserbad bei einer 40° nicht überschreitenden Temperatur in einem Kolben mit GLYNSKY'schem Dephlegmator; die letzte Fraktion vom Kp. 34,6—34,8° kann für Thermoregulatoren von Brütschränken benutzt werden, da diese bei 37—38° eine Dampftension von ca. 2½ Zoll Hg über Atmosphärendruck besitzt.

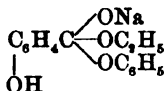
Bei der Analyse von Rahm und saurem Rahm wird zum Lösen des Fettes Amylalkohol statt Ä. verwendet. Fett l. sich leicht in diesem Mittel in der Wärme, scheidet sich aber beim Erkalten reichlich ab. Andere Milchbestandteile sind darin fast unl.; Amylalkohol verflüchtigt sich bei 100° vollständig im Luftstrom. Man verdampft 4 g Rahm in einer großen Pt-Schale im Wassertrockenschrank ein, neigt nach einstündigem Trocknen die Schale, damit das Fett an die tiefste Stelle fließt, und setzt das Trocknen noch 4—5 Stdn. fort. Nach der Wägung der Trockensubstanz gießt man 25 ccm Amylalkohol auf, setzt kurze Zeit in den Trockenschrank, dekantiert die amylalkoh. Lsg. vorsichtig und wiederholt die Operation acht- oder neunmal, wobei man die Schale zwischen der vierten und fünften Behandlung über Nacht stehen läßt. Man wägt dann die fettfreie Trockensubstanz und berechnet das Fett aus der Differenz. (Bei frischem Rahm ist das umständliche Verf. ganz entbehrlich, da der mit gleichem Gewicht W. verd. Rahm nach GERBER in wenigen Minuten auf seinen Fettgehalt untersucht werden kann. D. Ref.)

Der Wassergehalt von Butter verschiedener Provenienz betrug:

	Maximum	Minimum	Mittel
Englische frische Butter, Prozente . . .	14,64	11,59	13,05
Englische Salzbutter, Prozente . . .	15,44	11,50	13,23
Französische frische Butter, Prozente . .	17,82	14,30	15,73
Französische Salzbutter, "Prozente" . . .	16,31	13,08	14,33
Dänische Salzbutter, Prozente . . .	14,84	9,09	12,73
	17,10	8,90	12,58

Fälschungen mittels Margarine waren nach den normalen Refraktometerzahlen in keinem Falle anzunehmen. (Analyst 23. 89—92. April. [16/3.* London].) HEFELM.

Rob. Henriques, *Über partielle Verseifung von Ölen und Fette*. Im Verfolge der Studien von A. KOSSEL und K. OBERMÜLLER über k. Verseifung von Fetten in ätherischer Lsg. mittels Na-Alkoholat (Ztschr. physiol. Ch. 14. 599; C. 90. II. 380) studierten A. KOSSEL und M. KRÜGER (Ztschr. physiol. Ch. 15. 321; C. 91. I. 748) den Verlauf der Reaktion näher, um über die B. etwaiger Zwischenprodd. Aufklärung zu erlangen. Aus Salol in äth. Lsg. und Natriumalkoholat wurde in der Kälte als Zwischenprodukt Salicylsäureäthylester, aus Hammeltalg in äth. Lsg. und Natriumalkoholat oder Natriumamylalkoholat als Zwischenprodd. die entsprechenden Äthyl- u. Amylester der Fetts. erhalten. Sie erklärten die B. der Ester mittels der CLAISEN'schen Theorie und nahmen an, daß sich zuerst Additionsprodd. der Formel:



bildeten, aus denen sich dann weiter die Ester und Salze abspalteten. K. OBERMÜLLER (Ztschr. physiol. Ch. 16. 152; C. 92. I. 25) sprach dagegen die Ansicht aus, daß schließlich das W. den Verseifungsprozefs zu stande bringe, u. der Verseifungsprozefs in zwei Phasen verlaufe: Zunächst erfolge eine B. von Glycerinnatrium und Fettsäureäthylester, welcher leichter verseifbar sei als Fettsäureglycerinester (Fett); auf diesen wirke dann in zweiter Phase NaOH-Lsg. ein, die durch Zers. des in erster Phase gebildeten Glycerinnatriums durch vorhandenes W. entstanden sei.

Vf., welcher anbietet, von den Verss. von KOSSEL u. KRÜGER erst nachträglich Kenntnis erlangt zu haben, ist bei partieller Verseifung von Fetten zu denselben Zwischenprodd. wie KOSSEL u. KRÜGER gelangt, nämlich zu Fettsäureestern. Während KOSSEL u. KRÜGER das Fett in äth. Lsg. k. mit Natriumalkoholat verseiften, nahm Vf. die Verseifung des Fettes in PAe.-Lsg. kalt mit alkoh. $\frac{1}{10}$ N.-NaOH-Lsg. vor. Tribenzoin (aus Benzoylchlorid und Glycerin nach dem Verf. von SCHOTTEN und BAUMANN dargestellt) lieferte bei partieller k. Verseifung nach Vf.'s Verf. Benzoesäureäthylester unter Abspaltung des gesamten Glycerins. Noch bei Zugabe von 10% der Theorie an Alkali wurde eine völlige Abspaltung des Glycerins und Überführung von $\frac{9}{10}$ des Tribenzoins in den Äthylester bewirkt. Aus Tripalmitin wurde in analoger Weise Palmitinsäureäthylester erhalten. Wie Tripalmitin wurden untersucht: Leinöl als Vertreter der Linoleine, Mandel-, Rüb- und Olivenöl als Vertreter der Oleine und Ricinusöl als Vertreter der Glyceride von Oxyss. Bei Leinöl wurde mit 33 $\frac{1}{3}$ % und 25% der theoretisch erforderlichen Alkalimenge eine völlige Spaltung in Estergemisch und Glycerin erzielt; 15% der theoretischen Alkalimenge genügten bei einer Konzentration von 7,3 g Leinöl auf 25 ccm PAe. und der entspr. Menge alkoh. $\frac{1}{10}$ N.-NaOH-Lsg. nicht, wohl aber bei einer Konzentration von 50 g Leinöl auf 50 ccm PAe. und 25,75 ccm alkoh. $\frac{1}{10}$ N.-NaOH-Lsg. Das Estergemisch läßt sich trocken über 360° ziemlich unzers. destillieren, ist aber mit Wasserdämpfen von 100° auch nicht spurenweise flüchtig. Bei stark erhöhter Temperatur destilliert es dagegen reichlich und unzers. mit Wasserdämpfen über. Leinöl spaltet unter

gleichen Bedingungen Fettss. ab, die mit den Wasserdämpfen übergehen. Das Verf. erlaubt, die Umwandlung der Glyceride bei der unzureichenden k. Verseifung zu verfolgen. Bleibt beim Destillieren nur ein geringer in k. A. ll. Rückstand, so war die Umsetzung vollkommen.

Zum Abtreiben der Äthylester benutzt Vf. einen einfachen App., der jede Überhitzungsvorrichtung für den Dampf unnötig macht. Ein gewöhnlicher Fraktionskolben, dessen Ablaufrohr mit Kühler verbunden ist, trägt einen doppelt durchbohrten Kork, durch dessen eine Öffnung ein Thermometer, durch dessen andere das Dampfzuleitungsrohr bis nahe an den Boden reichen. In dem Kolben wird das Öl auf die erforderliche Temperatur (für Äthylester 250—270°) erwärmt und dann ungespannt, aber trockener Dampf eingeleitet. Mit diesem kann man die Ester so reichlich übertreiben, daß etwa gleiche Mengen Öl u. W. aus dem Kühler ablaufen (100 g Ester in 20—30 Minuten). Zum Trocknen des Dampfes fügt man zwischen Dampfentwickler u. das gläserne Dampfzuleitungsrohr ein kurzes, schwach aufwärts gehendes Kupferröhrchen (oder ein mit Drahtnetz umwickeltes Bleirohr) ein, das man mit einem kleinen Brenner mäßig erwärmt. Mitgerissenes W. kann nach dem Erwärmen des Rohres auf mindestens 100° als solches nicht mehr existieren.

Zur Reinigung der übergetriebenen Ester trennt man diese vom W., giebt etwas A. hinzu, versetzt mit einigen Tropfen NaOH-Lsg. und Phenolphthalein und schüttelt gut durch, wobei die Rötung nicht verschwinden darf. Darauf verd. man wieder mit W., hebt die Ester ab, filtriert durch ein trockenes Filter und erwärmt schließlich im CO₂-Strom auf 120—140° zur Verjagung letzter Spuren von A. u. PAe. — Bei fortschreitender Verseifung von Leinöl mit steigenden Alkalimengen zeigte Vf. an den Jodzahlen und Verseifungszahlen der entstandenen Äthylester, daß keine Differenzierung der einzelnen SS. erfolgt. (Früher zeigte THUM [Z. angew. Ch. 1890. 482] für Fettss., daß kein merklicher Unterschied zwischen der Verwandtschaft der Öls. und der festen Fettss. gegen KOH bestehe.) Die bei Unters. des undestillierbaren Teils des Leinöls bei 10%iger Verseifung erhaltenen Zahlen sprechen für ein Gemisch von Tri- und Diglycerid. — Wie nach den Verss. KOSSEL's und KRÜGER's schon feststand für die k. Verseifung von Hammeltalg in äth. Lsg. durch Na in amylalkoh. Lsg., erhielt Vf. bei partieller k. Verseifung mit methylalkoh. und mit amylalkoh. Alkali die entspr. Methyl- u. Amylester. Bei der Dest. der Amylester ist die Temperatur auf 270—280° zu steigern.

Leinölester sind wenig stabil, leicht oxydabel und sind nach erfolgter partieller Oxydation nicht mehr vollständig in PAe. l. Solange die oxydierten Ester noch in PAe. l. sind, reagieren sie scheinbar nicht mit Phenylhydrazin, behandelt man aber das in PAe. unl. gewordene Öl mit diesem Agens, so giebt das äth. Extrakt starke N-Rk. Wahrscheinlich erfolgt die O-Aufnahme an den Doppelbindungen unter Anlagerung von OH-Gruppen, die sich dann vielleicht im Fortgang der Oxydation in Ketogruppen umwandeln oder auch zur Abspaltung von Aldehyden Anlaß geben.

Wie beim Leinöl verläuft die partielle k. Verseifung auch beim Oliven-, Rüb- u. Mandelöl. Der Ölsäureäthylester ist auch oxydabel, jedoch weit langsamer als der Leinölester. Ricinusöl ist noch leichter in Ester überzuführen, schon in 10%ig. Verseifung ist die Rk. beim Äthylester quantitativ. In physiologischer Beziehung spielt der Äthylester nach Verss. HANS ARONSON's dieselbe Rolle wie das Ricinusöl, was deshalb beachtlich ist, weil man bisher noch nicht weiß, worauf die spezifische Wirkung des Ricinusöls beruht. (Z. angew. Ch. 1898. 338—45. 12/4. [März.] Berlin. Lab. Vf.'s.)

HEFELMANN.

Ed. Polenske, *Chemische Untersuchung einer Fleisch- und Wurstfarbe*. Die von H. BEHREND u. Co. in Berlin in den Handel gebrachte Farbe, *Brillant-Berolina*, besteht aus Teerfarben; die wss., neutral reagierende Fl. enthält außer dem Farb-

stoff noch NaCl und geringe Mengen Vanillin. Der Farbstoff verhielt sich seinen Rkk. nach wie Ponceau 2G und gehört demnach zu den Azosulfosäuren. Die Fl. (D¹⁵. 1,036) enthielt in 100 ccm:

Vanillin	Trockenrückstand	Asche mit Chlor	SO ₂	Na ₂ O
0,01 g	6,38 g	3,40 g 0,415 g	1,5 g	1,55 g

(Arbb. Kais. Ges.-A. 14. 138.)

PROSKAUER.

Arthur Bornträger, *Analysen einiger sogen. Citronenkonserven*. Drei Citronenkonserven zeigten nachstehende Zus., der die Zus. von reinem Citronensaft zur Seite gestellt ist:

In 100 g sind enthalten:	Citronenkonserve			Citronensaft aus:	
	I.	II.	III.	reifer Frucht	unreifer Frucht
Citronensäure	6,75	14,40	5,42	7,25	7,70
Weinsäure.	10,58	0	10,70	0	—
Reduzierter Zucker (als Dextrose berechnet)	—	30,10	38,42	0,75	0,21
Saccharose	—	0	0	0,19	0,78
Amylin	—	zugegen	zugegen	—	—
Gesamtextrakt	—	81,92	80,56	8,87	9,30
Extrakt minus Citronensäure, Weinsäure u. reduzierender Zucker }	—	37,42	26,02	0,68	0,61
Mineralstoffe	—	0,32	0,72	0,384	0,486
Polarisation, 200 mm, V. S. } (5 g Konserve zu 100 ccm) }	—	+21,9	+19,0	-1,7	+1,3

Alle drei Citronenkonserven erweisen sich demnach schon wegen ihres Weinsäuregehaltes, II. und III. außerdem wegen ihres Gehaltes an unreinem Stärkezucker als gefälscht. — Zur Weinsäurebestimmung wurde die Lsg. von 20 g der Konserve mit 5 g KCl versetzt, mit KOH-Lsg. neutralisiert und auf 50 ccm gebracht. Sodann fügte man 5 g Citronensa. in 50%iger Lsg. hinzu, rührte bis zum Ausfällen des K-Ditartrats um, ließ über Nacht stehen, wusch den Nd. mit einer mit Weinstein gesättigten KCl-Lsg. und zuletzt zweimal mit einer reinen 10%igen KCl-Lsg. aus, um ihn endlich mit einer auf reines K-Ditartrat eingestellten Lauge h. zu titrieren. — Zur Prüfung auf Verdickungsmittel, wie l. Stärke, Gummi u. Dextrin, versetzt man eine ziemlich konz. Lsg. der Konserve mit 6 Vol. absol. A., gießt den A. nach dem Absitzen des Nd. ab, l. den sirupösen Nd. wieder in W., fällt wieder mit A. u. wiederholt die Fällung, bis der Nd. keine FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Stoffe mehr enthält. Alsdann sd. man die wss. Lsg. des Nd. mit wenig HCl $\frac{1}{4}$ Stde. lang und prüft nach dem Neutralisieren mit FEHLING'scher Lsg. Tritt keine Reduktion ein, so sind l. Stärke, Gummi u. Dextrin abwesend. Zum Nachweis von Gelatine neutralisiert man die Lsg. der Konserve fast mit NaOH-Lsg. und setzt Tanninlag. hinzu. — Da der Reduktionswert vor u. nach der Inversionsprobe der nämliche war, so war Saccharose abwesend, auf Stärkezucker konnte aus dem Verhältnis von Reduktionswert auf Polarisation des Zuckers geschlossen werden. (Z. Unters. Nabr.- u. Genusm. 1898. 225—34. April.)

HEFELMANN.

Karl Otto Weber, *Zur Analyse vulkanisierter Kautschukwaren*. Das vom VI. früher angegebene Verf. zur Trennung des Kautschuks von den Mineralstoffen des

feingemahlenen Kautschukmusters mit Nitrobenzol am Rückflusskühler (Chem.-Ztg. 18. 1896; C. 95. I. 72) hat sich gut bewährt. Die einzige Schwierigkeit lag darin, die Mineralstoffe von der Leg. der Zersetzungsprodd. des Kautschuks zu trennen. In den meisten Fällen genigte eine reichliche Verd. der Leg. mit Ä. Bei Ggw. gewisser, besonders afrikanischer Kautschuksorten ist jedoch relativ sehr viel Ä. erforderlich. Weiter stellte es sich bei einzelnen Proben heraus, daß das analytische Bild durch den Befund erheblicher Mengen von kohligter Substanz stark getrübt wird. Diese Substanz ist nicht ein in den Mustern vorhandener Körper, sondern entstammt vermutlich der Einw. des sd. Nitrobenzols auf den Kautschuk. Um die Carbonisation des Kautschuks zu vermeiden, versuchte Vf., mit Chlf. eine starke Schwellung des Kautschukmusters herbeizuführen und dadurch dem Aufschluß mit sd. Nitrobenzol zugänglicher zu machen. Je 3 g Kautschuk wurden in weithalsigen Glasflaschen mit 3 cem Chlf. versetzt und nach dem Verkorken der Flaschen 1 Stde. sich selbst überlassen. Es trat eine enorme Schwellung der Kautschukflocken ein. Ohne vorheriges Verjagen des Chlf. wurden nun die Proben 1 Stde. lang im Paraffinbad mit 50 cem Nitrobenzol extrahiert, darauf erkalten gelassen und nach Zusatz von 100 cem Ä. filtriert. Während sich bei reiner Nitrobenzolbehandlung 17,22—19,93% kohlige Bestandteile ergeben hatten, zeigten sich bei der Behandlung mit Chlf.-Nitrobenzolgemisch nur Spuren Kohle. Das Gemisch von Nitrobenzol mit 6 Vol.-% Chlf. sd. bei 170—180°; die kräftige Aufschließungswirkung schreibt Vf. ganz wesentlich der Einw. von Chlf. auf Kautschuk bei 170—180° zu. Als wahre Ursache der Carbonisation von Kautschuksubstanz bei reiner Nitrobenzolbehandlung ist jedoch nicht die Einw. des Nitrobenzols bei 208° anzusehen gewesen, sondern die Ggw. von PbO₂ (in Form von Mennige) in den betr. Kautschukmustern. Bei reiner Nitrobenzolbehandlung bei 208° war alles PbO₂ zu PbO reduziert worden, während durch die Chlf.-Nitrobenzolbehandlung bei 170—180° jedenfalls die Gesamtmenge des PbO₂ intakt blieb (10%). — Kautschuk ist als solcher in der Nitrobenzollsg. nicht mehr vorhanden; unter dem Einflusse der hohen Temperatur findet wahrscheinlich ein Abbau des Kautschuks unter schrittweiser Aufspaltung statt, nicht unter plötzlichem Zerfall in kleine Moleküle. (Z. angew. Ch. 1898. 313—15. 5/4.)

HEFELMANN.

L. Campredon, *Chemische Untersuchung der Brennstoffe*. (Forts. und Schluß von Seite 964.) 2. Elementaranalyse. Hier verweist Vf. auf die MAHLER'sche Schrift: Contribution à l'étude des combustibles. — 3. Besondere Verss. A. Bestimmung der Zusammenbackungskraft der Steinkohlen. (Vergl. C. 96. I. 341.) — B. Veränderung der Steinkohle. Unter dem Einflusse von Wärme und Luft erleiden die Steinkohlen eine Oxydation, die zuweilen sehr beträchtlich ist. So erfuhr eine fette Kohle von Commentry bei achttägigem Erhitzen auf 120° eine Zunahme von 10%. MAHLER fand bei:

	C	H	O	Heizwert
Steinkohle vor dem Erhitzen . . .	85,664	5,604	8,732	8,408 Cal.
„ nach dem Erhitzen . . .	72,652	3,437	23,911	6,384 „

Frische, unoxydierte Steinkohle enthält keine Ulmins. und liefert beim Sd. von 10 g Kohle mit 50—60 cem 10%ig. KOH-Lsg. keine gefärbte Lsg.; oxydierte Steinkohle färbt die KOH-Lsg. braun, und auf Zusatz von HCl scheiden sich braune Flocken von Ulmins. ab. — C. Schmelzbarkeit der Asche. Dieselbe läßt sich a. aus der chemischen Zus. ableiten, b. durch vergleichende Verss. im Gasofen direkt ermitteln. — D. Heizwertbestimmung: a. Mittels des MAHLER'schen Apparats, b. nach BERTHIER's Verf., c. nach GOUTAL's Formel und d. nach dem Ergebnis der Elementaranalyse. Für exakte Bestimmungen giebt Vf. dem MAHLER'schen Verf. den Vorzug. (Revue Chim. anal. appl. 6. 98—103. 7/4.)

HEFELMANN.

L. Campredon, *Chemische Untersuchung der Brennstoffe*. (Ann. Chim. anal. appl. 3. 119—21. — C. 98. I. 964.)
HEFELMANN.

Technische Chemie.

B. Simmersbach, *Über Nickelstahl*. Vf. hebt die hervorragenden Eigenschaften des Nickelstahles in seiner Verwendung für Bau- und Konstruktionsmaterial hervor. Dieselben bestehen hauptsächlich in der großen Härte und der hohen Elastizitätsgrenze. Neuerdings hat man angefangen, Nickelstahl für Dampfkesselbleche zu verwenden. Hierdurch veranlaßt, hat Vf. die Korrosion von Nickelstahl unter der Einw. von Salzwasser und von Wasserdampf im Vergleich zu anderen Stahlorten studiert u. eine große Überlegenheit des Nickelstahles konstatieren können. Auch für Panzerplatten eignet sich dieses Material wegen seiner Dehnbarkeit u. hohen Zerreißfestigkeit ganz besonders, wobei auch noch die Gewichtsersparnis gegenüber gewöhnlichem Stahl von großer Bedeutung ist. Ein Zusatz von 3% Nickel bei 0,3—0,4% C ergibt das beste Material.

Vf. führt im Großen angestellte Verss. aus der Praxis an, welche die außerordentliche Widerstandsfähigkeit von Nickelstahlpanzerplatten gegen Schußwirkungen illustrieren. Einer allgemeinen Einführung steht allerdings vorläufig noch der hohe Preis des Materials im Wege, doch wird dasselbe schon jetzt für Schiffsmaschinenteile, besonders für die hohlen Wellen der neuesten transatlantischen Dampfer mit Vorliebe gebraucht. In jüngster Zeit tritt in starke Konkurrenz mit dem Nickel das Magnesium, welches von der Magnesiumfabrik zu Hemelingen bei Bremen zum Härten des Flußstahles verwendet wird. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 57. 113—15. 1.4. Horst.)

MEYER.

Albert Sauveur, *Die Mikrostruktur des Stahles und die kurrenten Härtungstheorien übersetzt von Hanns Freiherrn von Jüptner*. Diese Arbeit giebt einen sehr klaren Überblick über die gegenwärtig herrschenden Härtungstheorien u. zeigt, in welcher Weise das Mikroskop zur Analyse des Stahles Anwendung findet. — Einleitung. Vf. definiert zunächst den Begriff der „kritischen Punkte“, d. h. derjenigen Temperaturpunkte, bei welchen beim Erhitzen oder Abkühlen von Stahl eine Wärmebindung, bezw. -entbindung stattfindet, wodurch eine Zustandsänderung des Stahles dokumentiert wird, welche die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Metalles in hohem Grade beeinflusst. Diese Punkte sind zuerst von OSMOND mit Hilfe des Pyrometers von LE CHATELIER genau bestimmt worden. Der beim Erwärmen auftretende kritische Punkt wird mit Ac, der beim Erkalten auftretende mit Ar bezeichnet. Beide sind, wie HOWE nachgewiesen hat, obwohl sie nicht bei genau denselben Temperaturen auftreten, entgegengesetzte Phasen desselben Phänomens. Wird die Abkühlung eines hoch erhitzten Stahles beschleunigt, so sinkt der kritische Punkt Ar und verschwindet ganz, bei plötzlicher Abkühlung, beim „Abschrecken“, d. h. die durch Ar gekennzeichnete Zustandsänderung tritt nicht ein, wodurch die Härte des abgeschreckten Stahles bedingt wird. Während nun Stahlorten mit hohem und mittlerem C-Gehalt nur einen kritischen Punkt zeigen, weisen weiche Stahlorten deren zwei oder drei auf, welche ebenfalls umkehrbare Zustandsänderungen repräsentieren. Gewisse Verunreinigungen, besonders Mn, Ni, Cr u. W. erniedrigen die kritischen Punkte sehr bedeutend.

I. Mikrostruktur des Stahles. Zum Sichtbarmachen der Mikrostruktur polierter Eisen- u. Stahlschnitte kann man sich verschiedener Methoden bedienen. Entweder man taucht die Probe in konz. Salpeters., welche zunächst keine Einw. auf die polierte Fläche ausübt, und spült dann mit W. ab, wobei infolge der Verd. der S. eine momentane Ätzung stattfindet (SAUVEUR), oder man benutzt Jodtinktur

(OSMOND), welche die feinsten Details der Struktur im mikroskopischen Bilde bloßlegt, oder man verwendet schließlich das sogenannte „Reliefschleifen“, welches darin besteht, daß man sich zum Fertigpolieren einer nachgiebigen Unterlage bedient, so daß die verschiedenen Bestandteile ungleichmäßig abgeschliffen werden, u. die härtesten ein Relief bilden.

Jeder Stahl besteht aus einem oder mehreren der folgenden vier Primärbestandteile: Ferrit, Cementit, Perlit und Martensit.

Ferrit bildet die ganze Masse des kohlenstofffreien Eisens. Er tritt in drei Hauptformen auf: 1. Ist derselbe in beträchtlicher Menge zugegen wie im weichen Stahle bei langsamer Abkühlung oder nach dem Abschrecken unterhalb des kritischen Temperaturintervalles, so sondert er sich in unvollkommen entwickelten körnigen Krystallen, meist Hexaedern oder Oktaedern des tesseralen Systems ab. 2. In mittelhartem, langsam abgekühltem Stahl ist er nur in kleinen Mengen vorhanden und bildet den Perlit einhüllende Häute, so daß die geätzte Schnittfläche Netzwerkstruktur zeigt, wobei der Perlit die Maschen bildet. 3. Der Ferrit bildet einen Formbestandteil des Perlits, der aus einer innigen Mischung von Ferrit und Cementit besteht. Der Ferrit ist der weichste aller auftretenden Bestandteile, erscheint auf der Ätzfläche weiß und glänzend und den anderen Bestandteilen gegenüber vertieft.

Cementit ist ein Carbid von der Zus. Fe_3C . Er tritt auf wie der Ferrit: 1. in ausgeschiedenem MM. — in hartem Stahl — doch stets strukturlos; 2. als sehr dünnes Häutchen, wenn er in sehr geringen Mengen zugegen ist; 3. als Strukturelement des Perlits. Die geätzte Schnittfläche zeigt den Cementit heller u. glänzender als den Ferrit; er ist der härteste Bestandteil und bildet infolge dessen gegenüber allen anderen ein Relief. Er tritt erst in Stahl mit über 0,9% C auf.

Perlit, eine innige Mischung von Ferrit u. Cementit, tritt in blättriger u. in körniger Varietät auf, erstere bewirkt u. Mikr. ein perlmutterähnliches Farbenspiel, und ihre Ggw. giebt den sicheren Nachweis, daß der Stahl ausgeglüht oder von einer hohen Temperatur langsam abkühlen gelassen wurde. Perlit zeigt sich nach der Ätzung dunkel; er ist stets im ungehärteten Stahle vorhanden, seine Menge steigt mit dem C-Gehalt; bei 0,8% C besteht die ganze M. aus Perlit, bei weiterer Erhöhung des C-Gehaltes tritt immer mehr freier Cementit auf. Die Zus. des Perlits ergibt sich hieraus zu 0,8% C oder ca. 12% Cementit (Fe_3C) u. 88% Ferrit.

Die Struktur des ungehärteten Stahles ist demnach folgendermaßen aufzufassen. Kohlenstoff vereinigt sich mit Eisen zu Fe_3C (Cementit). Ferrit und Cementit bilden in bestimmten Verhältnissen Perlit, wobei ein Überschuss von Ferrit (bei weichem Stahl mit weniger als 0,8% C) oder von Cementit (bei hartem Stahl mit mehr als 0,8% C) als solcher frei existieren kann. Da man die Zus. von Cementit und Perlit kennt, so kann, wie Vf. weiter ausführt, die mikrographische Zus. eines Stahles leicht berechnet werden. (Österr. Z. Berg.-Hütt. 46. 177—81. 26/3. Trans. Am. Inst. Mining Eng. Colorado Meeting. Sept. 1896.) MEYER.

Albert Sauveur, *Die Mikrostruktur des Stahles und die kurrenten Härtungstheorien übersetzt von Hanns Freiherrn von Jüptner*. (Forts. zu vorstehendem Ref.) Martensit ist jener Bestandteil des Stahles, welcher bei hoher Temperatur existiert, und welcher — durch schnelle Abkühlung konserviert — die Härte des abgeschreckten Stahles bewirkt. Über die Zus. des Martensits ist man noch im Unklaren. Er enthält Eisen und Kohlenstoff, aber nicht in bestimmten Verhältnissen, wie Perlit. Sein C-Gehalt schwankt zwischen 0,12% in sehr weichem, oberhalb der kritischen Temperatur abgeschrecktem Stahl, bis 0,90% in hartem Stahl. Er bildet etwa 75% von sehr weichem abgeschrecktem Stahl (der Rest ist Ferrit), während er die Gesamtmenge des gehärteten Stahles mit 0,25—0,8% C ausmacht. In kohlenstoffreicherem Stahl tritt neben Martensit etwas freier Cementit auf. Die Härte des

Martensit ist je nach dem C-Gehalte verschieden. Ätzmittel färben ihn — ebenfalls je nach dem C-Gehalt — mehr oder weniger dunkel. Die Struktur ist erst bei starker Vergrößerung u. auch da häufig schwer zu erkennen. — Gehärteter Stahl besteht also aus Martensit allein oder aus einem Gemenge von diesem mit Ferrit oder Cementit, während ungehärteter Stahl aus Perlit allein oder aus diesem mit Ferrit oder Cementit gemengt besteht. — Zwei weitere von OSMOND vermutete, als wenig beständige „Übergangsformen“ bezeichnete Bestandteile: Sorbit und Troostit, konnte Vf. nicht identifizieren.

Vf. teilt nun eine Reihe von Verss. mit, welche beweisen, daß bei jeder Stahlsorte das Passieren jedes kritischen Punktes beim Abkühlen von einer bestimmten Strukturveränderung begleitet ist. Es wurden Stahlstangen mit verschiedenem C-Gehalt beträchtlich über die kritische Zone erhitzt und nach langsamer Abkühlung zu verschiedenen Temperaturen über, zwischen und unter den kritischen Punkten abgeschreckt. Auf diese Weise erhielt man im kalten Metalle dasselbe Strukturbild wie bei der Abschreckungstemperatur. Die Strukturbilder wurden bei 200 facher linearer Vergrößerung unter dem Mikroskop gezeichnet, und die Flächen, welche die verschiedenen Bestandteile einnehmen, wurden mit dem Planimeter gemessen. Die hierbei erhaltenen Prozentwerte, welche also den Flächeninhalt der verschiedenen Bestandteile repräsentieren, sind in der Tabelle zusammengestellt.

Stahl. Nr.	C Procente	Abgeschreckt über Ar ₂ . Volumprocente			Abgeschreckt zwischen Ar ₂ u. Ar ₁ . Volumprocente			Abgeschreckt zwischen Ar ₁ u. Ar ₁ . Volumprocente			Abgeschreckt unter Ar ₁ oder langsam abge- kühlt. Volumprocente		
		Martensit	Ferrit	Cementit	Martensit	Ferrit	Cementit	Martensit	Ferrit	Cementit	Perlit	Ferrit	Cementit
1.	0,09	77	23	0	27	73	0	11	89	0	10	90	0
		Abgeschreckt über Ar ₁ . Volumprocente											
		Martensit		Ferrit		Cementit							
2.	0,21	100		0	0		31	69	0	23	77	0	
3.	0,35	100		0	0		56	44	0	50	50	0	
		Abgeschreckt über Ar ₁ . Volumprocente											
		Martensit		Ferrit			Cementit						
4.	0,80	100			0			0			100	0	0
5.	1,20	94			0			6			92	0	8
6.	2,50	80			0			20			77	0	23

(Österr. Z. Berg-Hütt. 46. 195—97. 2/4. Trans. Am. Inst. Mining. Eng. Colorado Meeting. September 1896.) MEYER.

Albert Sauveur, *Die Mikrostruktur des Stahles und die kurrenten Härtungstheorien*, übersetzt von Hanns Freiherrn von Jüptner (Fortsetzung von vorstehen-

dem Ref.). Aus der mitgeteilten Tabelle im Zusammenhang mit den entsprechenden Zeichnungen ergibt sich als Resumé Folgendes: Jeder kritische Punkt ist von einer Strukturänderung begleitet, welche mit demselben beginnt und endet. In jenen Temperaturzonen, welche keinen kritischen Punkt enthalten, findet auch keine Veränderung in der mikrographischen Zus. statt. Nach dem mikroskopischen Befunde sind die Zustandsänderungen, welche bei den oberen Verzögerungen A_1 , u. A_2 , vor sich gehen, nur strukturelle u. bestehen in der Ausscheidung einer gewissen Menge von Ferrit, der oberhalb dieser kritischen Punkte im Martensit enthalten war. Die Veränderung, welche bei dem niedrigeren Punkte A_1 oder $A_{2,1}$ (im Stahl, welcher nur einen kritischen Punkt besitzt) platzgreift, u. welche in dem Verschwinden des Martensits u. im Auftreten von Perlit besteht, würde, auf der B. von Fe_3C beruhend, eine chemische Veränderung anzeigen. Die beobachteten Strukturveränderungen können in folgender Weise erklärt werden: Wird Kohlenstoffstahl über den höchsten kritischen Punkt A_1 erhitzt, so verbinden sich Fe und C im Verhältnisse 1:200 zu Martensit (0,50% C u. 99,50% Fe). Enthält der Stahl mehr als 0,5% C, so wird sämtliches Fe in den gebildeten Martensit aufgenommen; bei weiterer Erhitzung tritt weder eine andere Strukturänderung, noch ein zweiter kritischer Punkt mehr auf. Da jedoch Martensit nie mehr als 0,9% C enthalten kann, findet man bei Ggw. einer größeren C-Menge Cementit im Stahl. Enthält hingegen der Stahl weniger als 0,5% C, so bleibt oberhalb A_1 Eisen unabsorbiert als freier Ferrit; bei fortschreitendem Erhitzen trifft man auf einen weiteren kritischen Punkt A_2 , während welches der Sättigungspunkt des Kohlenstoffs für Eisen auf 1:400 (0,25% C u. 99,75% Fe) steigt. Jetzt wird eine gewisse Menge Ferrit vom Martensit aufgenommen u. ein neues strukturelles Gleichgewicht geschaffen. Enthält der Stahl mehr als 0,25% C, so wird dementsprechend der ganze freie Ferrit während A_2 verschwinden, und eine weitere Erhitzung wird zu keiner Strukturänderung u. zu keinem kritischen Punkte mehr führen. Zwischen 0,25 und 0,5% C besitzt Stahl somit nur zwei kritische Punkte. Bei weniger als 0,25% C bleibt ein Teil des Ferrits oberhalb A_2 unabsorbiert. Weiche Stahlsorten zeigen noch einen dritten kritischen Punkt A_3 , welcher den Sättigungspunkt des Kohlenstoffs für Eisen auf 1:800 (0,12% C u. 99,88% Fe) erhöht, so daß der ganze oder ein Teil des übrig bleibenden Ferrits vom Martensit assimiliert wird. Sind mehr als 0,12% C zugegen, so verschwindet sämtlicher Ferrit; bei weniger als 0,12% bleibt etwas Ferrit bei weiterem Erhitzen unabsorbiert. Diese Erscheinungen treten während der Abkühlung im umgekehrten Sinne bei A_3 , A_2 , u. A_1 ein. Der Ferrit, welcher bei A_3 und A_2 absorbiert wurde, kommt bei A_3 und A_2 wieder zur Ausscheidung, während sich bei A_1 der Martensit in Perlit umwandelt. (Österr. Z. Berg-Hütt. 46. 212—14. 9/4.; Trans. Am. Inst. Mining Eng. Colorado Meeting. Sept. 1896.) MEYER.

Der Fry-David-Ledoux-Prozess zur Behandlung von Sulfiden. Dieser Prozess bezweckt die Verarbeitung gemischter Sulfide von Pb, Zn, Cu, Ag, Au etc. Die Erze werden zerklüftet und oxydierend geröstet. Nach der Röstung setzt man denselben im Röstofen $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes Natriumsulfat oder Natriumbisulfat zu. Die Erze werden dann mit $\frac{1}{8}$ ihres Gewichtes Eisenoxyd (Kies, Abbrände) beschickt und in Schachtöfen verschmolzen. Der Schmelzprozess verläuft sehr rasch u. liefert eine leichtflüssige Schlacke. Hierbei werden 90% von dem Bleigehalte der Erze mit dem gesamten Gold- u. Silbergehalte derselben ausgebracht. Von dem Zinkgehalt sollen 90% in die Schlacke gehen. Die letztere soll mit Kohlen klein gemengt in einem Flammofen mit Siemensfeuerung erhitzt werden, wobei 80% des Zinkgehaltes als Zinkoxyd gewonnen werden. (The Engin. and Min. Journ. 18/12. 1897; Berg.-Hüttn.-Ztg. 57. 116. 1/4.) MEYER.

James W. Westmoreland, „Analysenreines“ Kupfer. Elektrolytisches Kupfer pro analysi enthielt: 99,1—99,3—99,23—99,29—99,64—99,87—99,93—99,85—99,52 bis II. 1.

99,85—100% Cu, war also mit Ausnahme der letzten Probe nicht chemisch rein. Bei der Probe mit 99,23% Cu fanden sich 0,67% As. In einer weiteren Probe fanden sich sogar nur 94,42% Cu, daneben: 0,39% Pb, 4,91% Zn, 0,26% Fe und Spuren von As. (Analyst 23. 86—88. April. [2/2.* London].) HEFELMANN.

John E. Rothwell, *Der neuere Goldchlorinationsprozeß*. Vf. hat Golderze im großen Maßstabe in Süd-Dakota folgendermaßen verarbeitet: Die Erze gelangen zuerst in einen Steinbrecher, dann auf ein Walzwerk. Nach dem Abrösten in einem mechanischen Ofen gelangt das Erzpulver nach automatischer Kühlung in Trichter über die Chlorinationstrollmeln. Letztere bestehen aus mit Bleiblech ausgefüttertem Stahlblech von 3—25 t Inhalt pro Charge, je nach Beschaffenheit der Erze u. Größe der Anlage. Jede Trommel besitzt immer ein Diaphragmafilter zur Trennung der Goldlag. vom dem Rückstande. Zu dem Röstgute in der Trommel thut man eine hinreichende Menge W., sowie Chlorkalk und Schwefels. Die Trommel wird dann dicht geschlossen und rotiert unter zeitweiliger Probenahme 1—4 Stunden. Hierauf wird die Goldlag. mittels Luft- oder Wasserdruck durch das Filter getrieben und in einem bleiausgeschlagenen Gefäße gesammelt. Nach dem Austreiben des freien Chlors mittels schwelliger Säure wird das Gold mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelgold in einer Filterpresse zusammengedrückt, getrocknet, geröstet, und der Rückstand im Tiegel mit den erforderlichen Flusmitteln verschmolzen. (Mining and Scientific Press, San Francisco 18/12. 1897; Berg.-Hüttenm.-Ztg. 57. 116—17. 1/4.)

MEYER.

Kellermann, *Paprika als Ersatz für Alkohol*. Vf. beobachtete einen mit Paprikasenz verschärften Brantwein, die bekanntlich in Österreich so häufig angewandt wurde, daß der Gesetzgeber gegen diese Genußmittelfälschung einschritt. (Z. Untern. Nahr.- u. Genußm. 1898. 247—48. April. Lindau.) HEFELMANN.

C. Heim, *Über das Vorkommen von Furfurol im Biere*. VAN LAER (J. of the federat. Inst. of Brew. 4. Nr. 1) ist auf Grund seiner Versa. zu dem Schlusse gekommen, daß die Entstehung des Furfurols in den vergorenen Getränken nicht auf eine Lebensfunktion der Hefe zurückzuführen sei, sondern auf eine Spaltung der Pentosen in der Würze während der Dest. Wahrscheinlich wird während des Maischprozesses und besonders bei der Säuerung, welche die niederen Temperaturen begleitet, eine größere oder kleinere Menge von anwesenden Pentosanen hydrolysiert u. gelangt dann als Pentosen in die Würze; letztere erfahren dann bei Ggw. von SS. während der Dest. die Spaltung zu Furfurol. Vf. hat, veranlaßt durch diese Arbeit, sowie durch diejenige von WINDISCH über die Frage, wie die unedlen faden Geschmacksstoffe beim Maischprozeß in das Bier gelangen (Webschr. Brauerei 14. 393), selbst Verss. angestellt u. zunächst hierbei ein brauchbares u. genügend empfindliches Reagenspapier zum Nachweis von Furfurol zu erlangen versucht. Die Anilin- u. Eisessigmischung 1:1 lieferte mit einer frisch bereiteten Furfuroln. $\frac{1}{100000}$ keine Rk. mehr, trotzdem in dieser Lag. der Geschmack nach Furfurol noch unverkennbar vorhanden war. Ein empfindliches Reagenspapier bildet ein mit einer Mischung von 9 Tln. (durch Dest. frisch gereinigten farblosen) Anilin mit 6 Tln. Eg. getränktes dickes Filtrierpapier. Die Mischung ist häufig zu erneuern und vor Licht und Luft zu schützen. Alkoholzusatz verringert die Empfindlichkeit. Das SCHIFF'sche Reagens ist für den Nachweis von Furfurol in was. Lag. nicht verwendbar. (Vf. hat mit o- und m-Xylidin die Verss. angestellt.) Als Versuchsobjekte dienten Bierwürzen aus Münchener Brauereien u. eine Anzahl Münchener Biere. Die Würzen aus zwei verschiedenen Brauereien, direkt destilliert ohne und mit vorherigem Zusatz von 0,1% Milchs. ergaben keine Rk., 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und dann destilliert eine Rk., schwächer wie die Verd. 1:100000, nach vorherigem Zusatz von 0,1% Milchs. am Rückflußkühler erhitzt, dann destilliert eine Rk. in der Stärke

zwischen 1:10000 und 1:100 000. Im Destillat (100 ccm) von Bieren (200 ccm) wurde niemals eine Furfurolrk. beobachtet, dagegen wohl, sobald die Destillationsrückstände, die der Konzentration der Stammwürze näher gerückt waren, 2 Stunden am Rückflusfkühler erhitzt und dann (ca. 25 ccm von 100 ccm Rückstand) abdestilliert worden waren. — Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Münchener Biere, soweit sie zur Unters. gelangten, frei von Furfurol sind. Die B. des Furfurols trat auch hier durch Einw. der vorhandenen SS. auf die Würze nach mehrstündigem Kochen ein. Vielleicht genügt selbst die Ggw. saurer Phosphate. Milchs. bildete Furfurol, wie die Verss. gelehrt hatten.

Kontrollverss. ergaben ferner, daß die vom Vf. angewendete Untersuchungsmethode noch 1:100 000 Furfurol, das zu Münchener Lagerbier zugesetzt war, nachwies. Die Rk. ist zu Beginn der Dest. dieser Kontrollisgg. am stärksten aufgetreten.

Widerlicher Geschmack u. Geruch nach Furfurol war wahrnehmbar, als Münchener Lagerbier (dunkel) einen Zusatz von 1:100 000 Furfurol erhielt, während im hellen Bier, nach Pilsener Art gebraut, nach dem Versetzen mit Furfurol 1:1 000 000 der Nebengeschmack so ziemlich u. der Furfurolgeruch gänzlich vom Hopfenaroma verdeckt wurde.

Ein 3 Stdn. lang bei 68° pasteurisiertes Münchener Flaschenbier gab keine Furfurolrk. Das in München übliche Brauwerk. entbehrt aller jener Faktoren, welche eine Furfurolbildung hervorrufen oder begünstigen könnten. (Z. ges. Brauw. 21. 155—58. Gärungschem. Lab. d. K. techn. Hochsch. München.) PROSKAUER.

W. J. Russell, *Weitere Versuche über die durch gewisse Metalle und andere Körper auf eine photographische Platte ausgeübte Wirkung.* (Vgl. Chem. News 75. 302; C. 97. II. 449.) Es ergab sich, daß viele organische Stoffe, die nach den früheren Verss. aus einer gewissen Entfernung auf photographische Platten wirken, diese Wirksamkeit der Ggw. von gewissen flüchtigen, reduzierenden Stoffen verdanken, namentlich von Terpentinöl u. trocknenden Ölen, besonders Leinsamenöl. Alle Verss. beweisen, daß die Wirkung durch Dämpfe ausgeübt wird. Glas, Gips, Glimmer, Gummiarabicum und Paraffin sind selbst in sehr dünnen Schichten absolut undurchlässig für die Wirkung der flüchtigen Stoffe. Bedeckt man die Pl. mit diesen Stoffen, so daß der Dampf nur an den Rändern oder durch Löcher von den Pl. zur Platte gelangen kann, so läßt sich die Einw. auf die Platte nur an den Stellen nachweisen, an die Dämpfe gelangt sein können. Gelatine, Celluloid, Kollodium, Guttapercha, Pergament und Papier sind mehr oder minder durchlässig für die Dämpfe. Bringt man die Pl. auf feste, inaktive Stoffe und hält diese über oder unter die Platte, so entsteht ein Bild der Struktur der festen Stoffe. Während gewöhnlicher A. und Ä. starke Einw. auf die Platte ausüben, sind reiner A. u. Ä. ebenso wie W. wirkungslos. Olivenöl übt nur sehr geringe Einw. Sehr stark wirken Pfefferminzöl, Wachholderöl, Bergamotteöl, Wintergrünöl, Lavendelöl, Eucalyptusöl, Cedernöl und andere äth. Öle, sowohl in reinem Zustande, als in alkoh. Lsgg. Paraldehyd und Benzaldehyd sind sehr aktiv, gewöhnlicher Aldehyd und Formaldehyd sind wenig wirksam. Guajak ist als Pulver und in alkoh. Lsg. wirksam. Die Mineralöle, reiner PÄe., A., Ä., Ester, Bzl., Nitrobzl. sind wirkungslos, ebenso Terpinol, Campher und Thymol. Die Wirksamkeit scheint mit der Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen, zu steigen. Einige von den wirksamen Dämpfen vermögen, ebenso wie Sonnenlicht, bei mäßiger Einw. ein schwarzes, bei starker Einw. ein weißes Bild zu geben.

Von den Metallen ist gerade das flüchtigste, das Quecksilber, in reinem Zustande wirkungslos. Magnesium u. Kadmium sind etwas wirksamer als Zink; dieses eignet sich aber für Verss. am besten. Schwächer ist die Wirksamkeit von Nickel, Aluminium und Blei, noch schwächer von Kobalt, Zinn und Antimon. Kupfer und Eisen sind fast wirkungslos. Man kann ebenso wie die Unreinheit von A. u. Ä. auch die

des Quecksilbers aus ihrer Einw. auf photographische Platten erkennen. Zink wirkt nur von frisch polierter oder rauh gemachter Oberfläche aus und ist wirkungslos, nachdem seine Oberfläche mehrere Tage der Luft ausgesetzt war. Auch die Wirksamkeit der Metalle beruht darauf, daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe abgeben, die auf die Platten wirken. Die Wirkung undurchlässiger Stoffe, die so zwischen Metall u. Platte gebracht werden, daß Dämpfe nur auf bestimmten Wegen an gewisse Stellen der Platte gelangen können, beweist, daß die Einw. durch Metalldämpfe verursacht ist. Man kann diese Dämpfe auch durch einen Luftstrom auf bestimmte Stellen der Platte leiten und dort stärkere Einw. hervorrufen. Am auffälligsten ist, daß auch die Metalldämpfe dünne Schichten von Gelatine und ähnlichen Stoffen durchdringen können. Selbst nachdem der Dampf durch Gelatine, Kollodium oder Celluloid gegangen ist, ruft er auf der Platte noch ein deutliches latentes Bild der Oberfläche des Metalls, mit ihren Unebenheiten, Löchern etc. hervor. (Chem. News 77. 167—70. 15/4. Royal Society. [24/3.*].) BODLÄNDER.

E. Müller, Versuche über die Zersetzung von Gasöl, Phenol und Kreosot in der Hitze. „Ölgas“ findet seiner hohen Leuchtkraft wegen vielfach Verwendung zur Kleinbeleuchtung, hat seiner Kältebeständigkeit halber Wichtigkeit für die Carburations-technik und eignet sich zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen u. Leuchtbojen, da es mit verhältnismäßig kleiner Einbuße von Leuchtvermögen auf 10 Atm. komprimiert werden kann; ferner enthält es 4- bis 5-mal so viel schwere KW-stoffe als Steinkohlengas u. ist diesem an spez. Leuchtkraft etwa um das Vierfache überlegen. Während Nordamerika, Rußland und Österreich in den Petroleumrückständen ein vorzügliches Material zur Ölgasbereitung haben, ist man in Deutschland fast ausschließlich auf die Schweröle der sächsisch-thüringischen Paraffinindustrie angewiesen, welche unter dem Namen „Gasöl“ in den Handel gebracht werden. Diese Gasöle sind Nebenprodd. der Paraffin- und Solarölfabrikation und werden dort in den verschiedenen Stadien der Aufarbeitung der Schweißprodd. erhalten. Sie besitzen eine rotbraune Farbe mit blauer Fluoreszenz, D. 0,88—0,90, einen Entflammungspunkt von 100 bis 120° u. gehen von 210—360° über; von da an tritt Zers. ein. Der Erstarrungspunkt liegt je nach dem Paraffingehalt bei 0° bis — 5°. Die Bewertung der Gasöle geschieht nach den Ergebnissen von Probevergasungen, über deren Ausführung Vf. nähere Mitteilungen macht. Das Gasöl ist seiner Zus. nach in der Hauptsache ein Gemenge von aliphatischen und hydrierten aromatischen KW-stoffen, deren Zerlegung noch nicht gelungen ist; ferner finden sich darin Kreosot und Paraffin in untergeordneter Menge.

Die vorliegende Unters. beschäftigt sich in erster Linie mit denjenigen Prozessen, welche sich bei der Vergasung der Gasöle der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie abspielen, und zwar will sie über das Schicksal der sauerstoffhaltigen Bestandteile derselben, nämlich des Phenols u. der Kresole, Aufschluß gewinnen. Sie bildet eine Fortsetzung der Arbeiten von HABER, SAMOYLOWICZ und OECHELMÄUSER über die pyrogene Zers. von KW-stoffen. (J. f. Gasbel. 34. 377. 395; 39. 799. 830; C. 96. II. 237; 97. I. 86. 225.)

Bezüglich der Wirkung des Kreosots auf die Brauchbarkeit des Gasöls ist durch eine Reihe von praktischen Verss. unzweideutig konstatiert worden, daß dieser Bestandteil die Leuchtkraft ungünstig beeinflusst. Dieser Thatsache stehen eine Reihe von Angaben gegenüber, nach denen durch pyrogene Zers. von Phenolen in großer Menge Bzl., also ein überaus leuchtkräftiges Prod., entstehen soll. In diesem Sinne äußern sich SMITH, LEWES und andere Forscher auf Grund ihrer Verss. Vf. tritt dieser Frage nun näher, indem er einmal phenol- u. kreosotfreies Gasöl, dann Phenol und Kreosot allein u. schließlich Mischungen zur Vergasung bringt. Die Versuchsanordnung war kurz folgende: Aus einem vertikal stehenden, in Kubikzentimeter ge-

teilten Zufuhrrohr gelangte das Vergasungsmaterial durch einen Glashahn in eine geneigte eiserne Verbrennungsröhre, welche in einem GLASER'schen Ofen erhitzt wurde. Die Vergasungstemperatur lag zwischen 700 u. 800°. An die Verbrennungsröhre schloß sich die Teerkondensation, bestehend aus einem in einer Kältemischung gekühlten Fraktionierkolben u. einem mit Sieben versehenen Kondensationsturm an. Die den Turm verlassenden teerfreien und nunmehr farblosen Gase passierten eine Reihe von Gaswaschflaschen, die zur Absorption von Acetylen und Bzl. dienten und mit Silbernitratlg., bezw. Paraffinöl beschickt waren, daran schloß sich ein etwa 60 l haltender Glasballon als Gasometer, welcher, vor dem Vers. mit W. gefüllt, gewogen war. Das abfließende W. wurde nach Passierung einer zur Zugregulation eingeschalteten Flasche in einem Ballon aufgefangen. (J. f. Gasbel. 41. 221—25. 2/4. Karlsruhe. Techn. Hochsch. Chem.-techn. Inst.) MEYER.

E. Müller, Versuche über die Zersetzung von Gasöl, Phenol und Kreosot. (Forts. zu vorstehendem Ref.) Versuche mit Gasöl. Zu diesen Vers. diente ein Braunkohlenteeröl, welchem der gesamte Phenolgehalt mit Natronlauge entzogen worden war. Danach war D²⁰. 0,881, Viskosität 1,68 (ENGLER), Entflammungspunkt 115°, Entzündungspunkt 142°. Beginn der Zers. bei 360°. Bei der Vergasung wurden 94% in Form von Teer- u. Paraffinölkondensat und von Gas wiedergewonnen. Das acetylen- und benzolfreie Gas im Gasometer zeigte folgende Zus., umgerechnet auf luftfreies Gas:

Kohlensäure	0,1 Vol.-%	Wasserstoff	9,6 Vol.-%
Äthylen u. Homologe . .	39,0 "	Paraffine { 47,6 Methan }	49,2 "
Kohlenoxyd	1,7 "	{ 1,6 Äthan }	"
		Stickstoff	0,4 "

Hierbei ist zunächst die Voraussetzung gemacht, daß die Paraffine nur aus den beiden niedrigsten Gliedern Methan und Äthan bestehen; das Verteilungsverhältnis derselben wurde aus dem Sauerstoffverbrauch berechnet, der nach dem Resultat der Explosionsanalyse zur Verbrennung der KW-stoffe erforderlich war. Ferner konnte mit Hilfe des spezifischen Gewichtes des Gases das mittlere Molekulargewicht u. das Litergewicht der in ihm enthaltenen Olefine berechnet u. daraus geschlossen werden, daß dieselben vorwiegend aus Äthylen bestanden. Als Gesamtergebnis ergibt sich: 100 g Öl lieferten bei der Vergasung:

Äthylen u. Homologe C_nH_{2n}	27,60 g
Kohlenoxyd CO	0,95 "
Wasserstoff H	0,38 "
Methan u. Homologe C_nH_{2n+2}	16,18 "
	45,11 g

Zur Bestimmung des Acetylens wurde ein aliquoter Teil des bei der Vergasung erhaltenen, über Kochsalzlg. im Gasometer aufgefangenen Gases durch mit Silbernitrat beschickte Absorptionsflaschen geführt, das gefällte Acetylsilber mit HCl zers. u. als Chlorsilber gewogen. Das Gas enthielt 0,031 Vol.-% oder 0,0175 Gew.-% Acetylen. — Das Bzl. findet sich einerseits im abgesetzten Teer und andererseits in den mit Paraffinöl beschickten Benzolabsorptionsflaschen. Die niedrig siedenden Fraktionen dieser benzolhaltenden Materialien (bis 120°) wurden zur Benzolbestimmung nitriert und das erhaltene Nitroblz. gewogen. Die Ausbeute aus 100 g Gasöl betrug 5,84 g Bzl. Bemerkenswerte Mengen von bei gewöhnlicher Temperatur fl. Olefinen (Homologen des Äthylens) konnten durch Bromierung des Destillates nicht nachgewiesen werden. Die Ggw. von in Paraffinöl l. höheren Glieder der Methan-

reihe konnte nicht konstatiert werden. — Eine Schwefelbestimmung ergab auf 100 g Gasöl 0,209 g Schwefel. — Die photometrische Untersuchung der Gase lieferte folgendes Resultat:

Ein Ölgasschnittbrenner ergab bei:

Stundenkonsum im Liter	Druck in Millimetern	Hefnerlichte	Hefnerlichte pro 150 l Stundenkonsum	Literverbrauch pro eine Hefner- lichtstunde
46	19	10	32,6	4,6
58	23	13,2	34,1	4,3
22	15	5,5	37,5	4,0
40	18	10,2	38,2	3,9

Ein Zweilochbrenner ergab bei:

29	12	7,2	37,2	4,0
----	----	-----	------	-----

(Fortsetzung folgt.) (J. f. Gasbel. 41. 238—42. 9/4. Karlsruhe. Techn. Hochschule. Chem.-techn. Inst.) MEYER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Verfahren und Apparate. Ernst Porák, Kienberg, Böhmen, *Verfahren zum gleichzeitigen Transport und Waschen von Gasen (insbesondere Schwefeldioxyd), welche zum Sätturieren von Flüssigkeiten bestimmt sind.* Zum Ansaugen u. Weiterbefördern der Gase, insbesondere von schwefliger S., dient ein Wasserstrahlapparat in Verb. mit einem Druckbottich, aus welch' letzterem das aus der Strahldüse zuströmende Wasser mittels einer Pumpe beständig zu jener zurückgepumpt wird. Der angesaugte Gasstrom wird dadurch, daß das Fallrohr unter dem Flüssigkeitsniveau im Druckbottich mündet, durch das Wasser hindurch getrieben und von hier nach den Sättigungsbehältern weitergedrückt. Hierdurch wird nicht nur ein gründliches Waschen des Gases, sondern auch eine bedeutende Abkühlung, sowie eine Komprimierung und insbesondere ein ruhiges Einströmen desselben in die Absorptionsflüssigkeit bewirkt. (Patentbl. 19. 264. DRP. 96157. 9/6. 96.)

Georg Wm. Barth, Ludwigsburg, Württemberg, *Rührwerk, insbesondere für Röstprodukte mit Parallelogrammführung der Rührorgane.* Die senkrechten, der Rühraxe parallelen Rührstäbe sind mit jener durch zwei einander parallele Arme in senkrechter Richtung beweglich verbunden. Vermöge ihres Gewichtes gleiten die Rührarme auf dem Boden des Rührgefäßes im Kreise herum, steigen aber bei etwa sich darbietendem Widerstand leicht über das Hindernis hinweg und schützen somit das bröcklige Rührgut (Kaffee, Getreide etc.) vor unbeabsichtigter Zerkleinerung. (Patentbl. 19. 182. DRP. 95831. 12/12. 96.)

Cesidio del Proposto, Lüttich, *Druckgefäße.* Das Druckgefäß ist, um es zugänglich zu machen, aus drei Stücken angefertigt. Das mittelste ist mit einer Lage von Draht umwunden, der an den verdickten Enden des zylindrischen Mittelstücks befestigt ist. Zur selbstthätigen Abdichtung der Ansatzstellen werden zwei Kapfen aus schmiegsamem Material (Kupfer, Blei) eingelegt. (Patentbl. 19. 247. DRP. 96045. 21/1. 97.)

Rudolf Opel, Löfßnitzgrund b. Dresden, *Vorrichtung zur selbstthätigen Regelung der Behandlungsdauer bei chemischen Arbeiten und dergl.* (Patentbl. 19. 232. DRP. 96110. 8/4. 96.)

Hirzel, Leipzig-Plagwitz, *Absorptionsapparat.* Der Absorptionsapparat weist eine eigentümliche Zerstäubungsvorrichtung für die absorbierende Flüssigkeit auf.

In verschiedenen horizontalen, über einander gedachten Ebenen treten in einen Absorptionsturm von außen je vier Einspritzröhren ein, bei welchen die Ausflußöffnung seitlich nach der benachbarten gerichtet ist. Die darunter oder darüber befindlichen Röhren sind nach der entgegengesetzten Seite gekrümmt. In dem Absorptionsturm werden daher abwechselnd nach rechts und nach links gerichtete Wirbel zerstäubter Flüssigkeitsstrahlen hergestellt, durch welche eine ausgiebige Absorption der durch den Turm geleiteten Gase erfolgt. (Patentbl. 19. 247. DRP. 96228. 22/6. 97.)

Th. Jellinghaus, Camen i. W., *Kondensator*. Das unter Druck stehende Kühlwasser schlägt durch Hinstreichen an der Außenfläche eines Rippenrohres zunächst den durch dessen Inneres ziehenden Dampf nieder und schafft dann an der Mündung des Rippenrohres, als Wasserstrahlpumpe wirkend, die Niederschläge fort. (Patentbl. 19. 247. DRP. 96296. 11/10. 96.)

Trockenvorrichtungen. Chemische Fabrik Aktien-Gesellschaft, vorm. Moritz Milch & Co. und Konrad Paulus, Posen, *Vorrichtung zum Trocknen von feuchten, zur Klumpenbildung neigenden Stoffen*. Diese Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß nur der obere Teil eines aus gelenkigen Platten bestehenden endlosen Förderbandes durch einen Heizraum geführt wird, während der untere Teil durch einen Kühlraum hindurchgeht, in welchem die herabgeklappten Platten des Förderbandes die Kühlluft in eine wirbelnde Bewegung versetzen und dadurch immer frische Luftteile mit kleinen Abkühlungsflächen in Berührung bringen, zum Zwecke, die einzelnen Platten vor Aufbringen des feuchten Trockengutes abzukühlen und dadurch ein Anbacken u. ein Zusammenklumpen desselben zu verhüten. (Patentbl. 19. 244. DRP. 95737. 5/1. 97.)

Otto Pankrath, Heilbronn a. N., *Schleudermaschine für ununterbrochenen Betrieb*. (Patentbl. 19. 266. DRP. 95753. 15/6. 97.)

Elektrochemie. Josef Rieder, Thalkirchen b. München, *Elektrolytisches Verfahren zur Nachbildung von Druckplatten*. Es wird zunächst eine positive Nachbildung der Originaldruckplatte in bekannter Weise auf einer Platte aus poröser oder gelatinöser, mit dem Elektrolyten (z. B. Goldlösung) getränkter Masse hergestellt. Diese Platte wird zwischen die Anodenplatte und die Kathodenplatte gebracht und Strom hindurchgeleitet. Das Verfahren gliedert sich nun in zwei verschiedene Ausführungsformen. Bei der ersten dient die Platte, auf der das ursprüngliche Druckmuster nachgebildet werden soll, etwa eine Stahlplatte, als Kathode, während die oberste Schicht der Anode aus dem Metall besteht, das im Elektrolyten enthalten ist, im obigen Beispiel also aus Gold. Die Druckfläche der Elektrolytenplatte ist in unmittelbarer Berührung mit der Stahlplatte. Auf dieser schlägt sich dann eine negative Nachbildung des ursprünglichen Musters in Gold nieder, die durch Ätzen noch höher herausgearbeitet werden kann. Bei der zweiten Ausführungsform ist die Stahlplatte mit einer Goldschicht überzogen u. dient als Anode, während als Kathode irgend eine Metallplatte verwendet werden kann. Bei diesem aus der Patentschrift 95081, (vgl. S. 647) bekannten Verfahren wird das Gold an den Stellen des Musters gelöst. Auf diese Art wird also Hochdruck in Tiefdruck verwandelt und umgekehrt. (Patentbl. 19. 211. DRP. 95414. 18/3. 97.)

E. Franke, Berlin, *Maschine zum Füllen von Akkumulatorenplatten*. (Patentbl. 19. 185. DRP. 95661. 15/8. 96.)

Ludwig Höpfner, Berlin, *Verfahren, Silberbeläge mit Metallen galvanisch zu überziehen*. Bei der nachträglichen Verkupferung von durch Reduktion ammoniakal. Silbernitratlag. hergestellten Silberspiegeln löst sich die dünne Silberhaut gewöhnlich mit dem darauf niedergeschlagenen Kupfer in Form von Schuppen von dem Unterlagskörper (Glas) ab. Diesem Übelstand wird dadurch abgeholfen, daß dem Kupferbade Ammoniumnitrat zugesetzt wird, oder aber Ammoniumsalze solcher organischer SS., die sich aus den zur Reduktion des Silbers bei der Silberspiegelherzeugung etwa mit angewendeten Aldehyden und Aldoexosen durch Oxydation ableiten, und deren Metallsalze löslich sind. (Patentbl. 19. 195. DRP. 95721. 6/5. 96.)

Frl. Anna Krüger, Baden-Baden, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung biegsamer elastischer Körper auf elektrolytischem Wege*. Um auf elektrolytischem

Wege hergestellten Körpern aus Metall, wie z. B. Rohren, eine größere Biegsamkeit bei gleich großer Festigkeit zu verleihen, werden in mehrfach wiederholter Wechsellage elektrolytisch niedergeschlagene Metallschichten und Zwischenschichten derart auf einander gebracht, daß die Zwischenschichten, die z. B. aus Graphit bestehen können, die Metallschichten vollständig oder nur stellenweise von einander trennen. Sollen die Körper neben Festigkeit eine große Elastizität besitzen, so werden zwischen die einzelnen Metallschichten Drähte, Bänder und dergl. eingelegt, was in der Weise geschieht, daß um die erste elektrolytisch niedergeschlagene Metallschicht die Bänder oder Drähte gewickelt werden, worauf von neuem Metall niedergeschlagen wird. Während des elektrolytischen Prozesses kann der Metalniederschlag in bekannter Weise auf mechanischem Wege verdichtet werden. (Patentbl. 19. 217. DRP. 95761. 20/9. 96.)

Paul Ernst Preschlin, Schladern a. d. Sieg, *Vorrichtung zum elektrolytischen Überziehen von Draht und Metallstreifen*. Der galvanisch mit Metall zu überziehende Draht wird in Schraubenlinie über eine große Anzahl von Rollen geleitet, die auf einem isolierten Rahmen von Cylindermantelform angeordnet sind, und wird außerdem durch zwei mit Rillen versehene Walzen gezogen, die mit dem negativen Pol verbunden sind. Im Innenraum des die Rollen tragenden Rahmens dreht sich die Anode. Außerdem ist um die Rollen herum noch eine zweite feststehende Anode vorgesehen. (Patentbl. 19. 236. DRP. 95762. 16/4. 97.)

George Bell & Son, Liverpool, *Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen*. Dieser Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlsgg. soll vorzugsweise dazu dienen, um aus Kochsalz Chlor und Natriumverbh. zu gewinnen. Dabei ist die Kathodenkammer über der Anodenkammer angeordnet, wobei zugleich eine Einrichtung getroffen ist, die gestattet, daß die zu zersetzende Salzlsg. der Anodenkammer der Löseflüssigkeit in der Kathodenkammer das Gleichgewicht zu halten vermag. Diese Einrichtung ist namentlich dann von Vorteil, wenn die die Kathoden- von der Anodenkammer trennende Scheidewand (Diaphragma) auch zum Tragen von als Kathode dienendem Quecksilber bestimmt ist; es kann nämlich dann die Scheidewand aus schwachem Material, z. B. Asbestgewebe, bestehen, wodurch ein möglichst geringer Widerstand für den Strom erzielt wird. (Patentbl. 19. 205. DRP. 95764. 24/10. 96.)

John Oliver Surtees Elmore, Kapurthala, Punjab, Indien, *Apparat zur Herstellung von Röhren durch elektrolytische Metalniederschläge*. Der Kern oder Dorn, auf dem durch den elektrischen Strom Metall niedergeschlagen wird, befindet sich in einem trogartigen, durch einen Deckel verschließbaren Behälter, durch den der Elektrolyt mittels einer Pumpe oder dergl. beständig zirkulieren gelassen wird. Der Strom wird dem als Kathode dienenden Kerne durch Kontakte zugeführt, während durch Glättwerkzeuge eine Glättung des auf dem Kerne sich niederschlagenden Metalles in bekannter Weise bewirkt wird. Die Anoden, die aus dem niederschlagenden Metall bestehen, umgeben den Kern. Während des Niederschlagsprozesses erhält derselbe außer seiner Drehbewegung eine Bewegung in der Längsrichtung. Sollen sehr lange Rohre hergestellt werden, so können mehrere der Behälter hinter einander angeordnet werden, die dann von dem herzustellenden Rohre nach einander paßiert werden. An den beiden Stirnseiten sind die Behälter mit geeigneten Stopfbüchsen versehen, die sich dicht um den Dorn oder Kern legen. (Patentbl. 19. 236. DRP. 95857. 2/7. 97.)

Baptist Klüppel, Hagen i. W., *Presßverfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler*. Das Pressen von Elektrodenplatten mit cylindrischen oder prismatischen Erhöhungen erfolgt mittels Preßplatten, deren Bohrungen nicht durch die ganze Platte gehen. Hierdurch wird erreicht, daß die in den Höhlungen der Preßplatte befindliche Luft beim Beginn des Pressens abgeschlossen und im weiteren Verlauf des Pressens derartig komprimiert wird, daß nach erfolgter Pressung ihre Expansionskraft genügt, die Trennung des Werkstücks von der Preßplatte herbeizuführen. (Patentbl. 19. 251. DRP. 96019. 30/4. 96.)

Allgemeine und physikalische Chemie.

Otto Bleier, *Eine neue Methode zum Messen der Flüssigkeiten*. Die Bürette besteht aus zwei durch einen Kautschukschlauch verbundenen Schenkeln *A* und *B*.

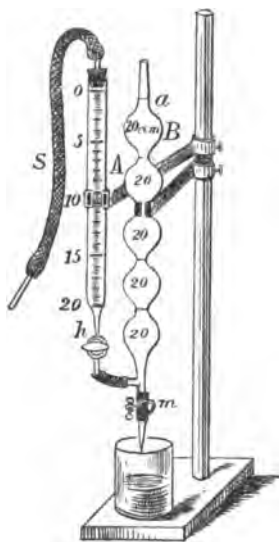


Fig. 100.

Der Schenkel *A* faßt 20 ccm und ist mit einer bis auf 0,05 ccm gehenden Teilung versehen. Der Schenkel *B* hat fünf kugelförmige Erweiterungen, von denen jede zwischen je zwei Marken 20 ccm faßt. Bei Titrationen füllt man bis zum Teilstrich 0 einerseits und bis zur Marke *a* andererseits, läßt den Hahn *h* geschlossen und titriert wie gewöhnlich mittels des Hahnes *m*. Nach Beendigung der Titration steht dann die Flüssigkeit im Schenkel *B* meist zwischen zwei Marken. Man braucht nur den Hahn *h* zu öffnen und (eventuell durch Blasen in den Schlauch *S*) das Niveau im Schenkel *B* auf die nächsthöhere Marke einzustellen. Die ausgeflossene Menge ist dann die Summe der abgelesenen Werte in beiden Schenkeln. Will man eine bestimmte Menge Fl. abmessen, so läßt man zunächst das nächstgeringere Vielfache von 20 ccm aus *B* abfließen, treibt dann den noch fehlenden Betrag von *A* nach *B* und läßt wieder bis zur selben Marke abfließen. Noch einfacher ist die

Manipulation, wenn auch *B*, ebenso wie *A*, am unteren Ende oberhalb der Tubulatur einen Hahn besitzt, da man dann den fehlenden Rest direkt aus *A* ausfließen lassen kann. (Chem.-Ztg. 22. 298—99. 13/4.)

POSNER.

Albert Colson, *Einfluß der Temperatur auf die chemischen Reaktionen* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 831; C. 98. I. 878). Zinkorthophosphat verhält sich gegen H_2S wie Silberphosphat. Die Menge von H_2S , welche in der Zeiteinheit bei konstanter Temperatur von Zinkphosphat zers. wird, ist proportional dem Quadrat des Druckes. Kupferorthophosphat u. pyrophosphat absorbieren H_2S langsam aber beständig, unter vermindertem Drucke jedoch langsamer als bei höherem Druck. Durch besondere Verss. erweist Vf., daß es nicht die bei der Rk. entw. Wärme ist, welche den Angriff von H_2S auf Kupferphosphate lebhafter gestaltet als den auf Silberphosphate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1136—38. 18/4.)

FROMM.

William Ashwell Shenstone u. William T. Evans, *Beobachtungen über den Einfluß von stillen elektrischen Entladungen auf atmosphärische Luft*. (J. Chem. Soc. London 73. 246—54. April. — C. 98. I. 764.)

BODLÄNDER.

Berthelot, Beobachtungen über die Einwirkung des Sauerstoffs auf Schwefelkohlenstoff unter der chemischen Einwirkung des Lichtes. — Vorhergehende Arbeit, welche die Reaktionen einleitet. Während das helle diffuse Tageslicht ein gasförmiges Gemenge von CS_2 u. Luft, selbst während eines ganzen Jahres nicht verändert, wirken die direkten Sonnenstrahlen so ein, daß CO_2 , CO , freies Schwefel, ein polymeres festes Kohlenoxysulfid u. Alkalisulfate (aus dem Glase) entstehen. Auch in diesem Falle erreicht die Rk. in einem Jahre ihr Ende nicht. Das Licht wirkt bei dieser Rk. erst von einer gewissen Intensität an, u. leistet dann die Arbeit, welche die Rk. einleitet, ein Verhalten, das analog dem Verhalten der Wärme u. der Elektrizität bei ähnlichen Rkk. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1060—66. 12/4.)

FROMM.

Karl Schaum, II. Über hylotropisomere Körperformen (1. Abhandlung). Als hylotrop bezeichnet man nach OSTWALD solche Stoffe und Stoffgemenge, welche eine derartige Umwandlung in andere Stoffe oder Stoffgemenge erfahren können, daß die elementare Zus. des Umwandlungsprod. mit derjenigen der Ausgangsstoffe identisch ist. Die Körper oder Körpergruppen auf beiden Seiten einer chemischen Gleichung bilden also hylotrope Komplexe, und sind daher hylotrop: ein molekulares Gemenge von Wasserstoff + Kohlendioxyd und ein solches Gemenge von Wasserdampf + Kohlenoxyd:



Hylotrop-isomere sind demnach alle Körper, welche sich direkt in andere isomere Stoffe umwandeln lassen, und unterscheidet man hier wieder: 1. physikalisch-isomere hylotrope Stoffe, deren Isomerie nur auf verschiedenem Energiegehalt beruht, und 2. chemisch-isomere hylotrope Stoffe, welche sich durch Verschiedenheit ihrer chemischen Einzelmoleküle unterscheiden.

Die physikalisch-isomeren Formen sind stets hylotrop, von den chemisch-isomeren Körpern jedoch nur ein Teil.

Die physikalisch-isomeren Körperformen. Zu den physikalisch-isomeren Formen gehören die Aggregatzustände, ferner die polymorphen Formen vieler Körper (rhombischer und monokliner Schwefel). Neuere Unters. (GUYE, C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 1257; 119. 852; C. 91. II. 411; 95. I. 9; RAMSAY und SHIELDS, Z. physik. Ch. 12. 431; 15. 106; C. 93. II. 1043; 94. II. 832; KÜSTER, Z. physik. Ch. 17. 357; C. 95. II. 341; u. a.) ergaben, daß ein großer Teil der Fll. und der krystallisierten Körper das nämliche Molekulargewicht zeigt, welches jene Stoffe im gasförmigen Aggregatzustande besitzen, so daß in diesen Fällen der Unterschied zwischen den Aggregatzuständen und zwischen den polymorphen Körpern lediglich energetischer Natur ist. Die Bezeichnung Allotropie für Isomerie bei Elementen ist am besten zu verlassen, da sie sowohl bei physikalisch-isomeren Formen, wie rhombischer und monokliner Schwefel, als auch bei chemisch-isomeren Formen, wie Sauerstoff und Ozon, angewandt wird. Ferner spricht WICHMANN (J. of Phys. Chem. 1. 69) von einer Allotropie des Rohrzuckers und bezeichnet damit das Verhältnis des krystallisierten Zuckers zum amorphen. Nach OSTWALD (Grundriss 146) repräsentieren die amorphen Körper Fll. mit großer innerer Reibung, wofür vor allem der kontinuierliche Übergang in die tropfbar-flüssige Form spricht, und hat man daher als festen Aggregatzustand im eigentlichen Sinne nur den krystallisierten, als flüssigen dagegen nur den amorphen anzusehen.

Hinsichtlich der Frage, ob es physikalisch-isomere Fll. giebt, also eine Polymorphie im amorphen Aggregatzustande des nämlichen Individuums, führt Vf. zunächst den Schwefel an, bei welchem eine solche scheinbar vorhanden ist. Hier hat man es offenbar mit einer chemischen Isomerie zu thun, und findet wahrscheinlich schon im fl. Schwefel eine Dissociation (der Moleküle S_8 in S_2 oder S_4) statt, wofür die

eigentümliche Änderung in der Viskosität beim Erhitzen, sowie die Thatsache spricht, daß der Erstarrungspunkt des Schwefels durch längeres Erwärmen des fl. Schwefels herabgedrückt wird. — Die Angabe, daß sich das metastabile (labile) Benzophenon nur aus hocheerhitzt gewesenem fl. Benzophenon bildet, ist nach Vf. nicht richtig, indem das Erhitzen nur so weit getrieben zu werden braucht, daß alles feste stabile Benzophenon geschmolzen ist, damit keine „Keime“ desselben beim Abkühlen die Erstarrung zu dieser Form veranlassen. Hierdurch und durch andere Verss. werden die Angaben widerlegt, welche eine Verschiedenheit der Schmelzflüsse polymorpher Formen vermuten ließen. Auch an dem *Hexachlor- α -keto- β -R-penten*, C_6Cl_8O , wurde durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes (D^{25}_4 1,7561 und 1,7560) und des Brechungsexponenten (n bei $20^\circ = 1,56626$) der geschmolzenen stabilen und geschm. metastabilen Form die Identität der beiden Schmelzflüsse festgestellt. Ebenso wenig wie im fl. Aggregatzustande zeigen polymorphe Formen in Legg. oder in Dämpfen irgend eine Verschiedenheit. Eine polymorphe Form muß daher in dem Schmelzflusse in den Legg. und im Dampfe der anderen weiter wachsen, wenn diese Zustände in bezug auf jene unterkühlt, resp. übersättigt sind — ein Verhalten, welches auch bei gewissen chemisch-isomeren Formen vorkommt. Die polymorphen Formen verhalten sich wie die Aggregatzustände und können als Unterabteilungen des kristallisierten Zustandes aufgefaßt werden. Da es für die kristallisierte und flüssige Phase eines Körpers einen Gleichgewichtspunkt (E., F.) giebt, läßt sich ein solcher auch für polymorphe Formen erwarten. Bei 96° befinden sich in der That rhombischer und monokliner Schwefel im Gleichgewicht, während beim Benzophenon wegen des Umstandes, daß die Umwandlungstemperatur höher liegt, als die FF. der polymorphen Formen, ein solcher Umwandlungspunkt unter gewöhnlichen Umständen nicht wahrgenommen werden kann. Diese Verhältnisse werden vom Vf. durch eine graphische Darstellung näher erörtert. Von den möglichen Zuständen eines Körpers ist der, welcher die kleinste freie Energie hat, der beständigeste, und geht daher die Umwandlung einer instabilen Phase in eine stabilere unter Abnahme der freien Energie vor sich, und zwar unterhalb des Gleichgewichtspunktes (aus dem unterkühlten Zustande) unter Wärmeentwicklung, oberhalb desselben (aus dem überhitzten Zustande) unter Wärmeverbrauch. Diese Umwandlung tritt stets ein, wenn die instabile Phase mit einer Spur der stabileren berührt wird. Die instabilen Zustände entstehen durch Unterkühlen einer Fl. unter den Erstarrungspunkt, sowie durch Unterkühlen einer polymorphen Form unter den Umwandlungspunkt; ferner durch Überhitzen einer solchen über denselben.

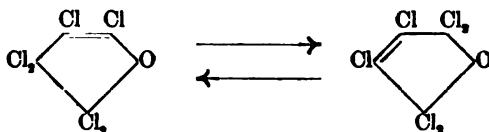
Hinsichtlich der Bedingungen der Umwandlung einer instabilen Form in eine stabilere bemerkt OSTWALD, daß bei der Überschreitung eines Gleichgewichtspunktes eine Phase zunächst in ein metastabiles Gebiet komme, in welchem sie in eine stabilere nur durch Berühren mit einem Keim derselben umgewandelt werden könne. Da nun auch im metastabilen Gebiete (Zimmertemperatur) des instabilen Benzophenons sich bei Keimfreiheit aus dem unterkühlten Schmelzflusse direkt die stabile Form zu bilden vermag, so ist nach Vf. die OSTWALD'sche Regel folgendermaßen zu modifizieren: Im metastabilen Gebiete erfolgt die Umwandlung in eine stabilere Phase unbedingt bei Berührung mit derselben; ferner kann sie durch noch nicht näher bestimmbare Umstände verursacht werden. Im labilen Gebiete erfolgt sofortige Umwandlung auch bei Abwesenheit eines Keimes einer stabileren Form. Beim Verlassen eines instabilen Zustandes wird die nächstliegende Phase gebildet, wenn nicht irgend welche Umstände ihre Entstehung verhindern oder deren sofortige weitere Umwandlung veranlassen.

Das Charakteristische für die Polymorphie kristallisierter Phasen ist die Umwandlungsfähigkeit derselben im kristallisierten Zustande, und sind daher Fälle, welche eine solche Umwandlung unter keinen Umständen zeigen, zur chemischen

Isomerie zu rechnen. Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist in der Nähe des Gleichgewichtspunktes sehr groß u. kann bei tiefen Temperaturen fast Null werden, ist also sehr verschieden. Dieselbe kann schon bei mittlerer Temperatur fast Null werden, wie das *Hexachlorketodihydrobenzol* (Darst.: Th. ZINCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 548; C. 94. I. 877) zeigt, dessen beide monotrope Formen bei Zimmertemperatur jahrelang in Berührung sein können, ohne daß eine Umwandlung eintritt. Ein schöner Fall von Enantiotropie (LEHMANN, Molekularphysik) liegt im 1, 2, 3, 4, 6-Tetrachloranilin vor.

Die chemisch-isomeren hylotropen Formen. Zur chemischen Hylotropie sind zunächst die Polymerisations-, resp. Dissociationsvorgänge zu rechnen, und sind hylotrop-polymer z. B. S_8 und S_2 , N_2O_4 und NO_2 . Nach der Molekularbestimmung von Fll. sind viele Körper, besonders die Hydroxylverb., im flüssigen Zustande assoziiert, indem die einfachen Gasmoleküle sich zu komplizierteren Gebilden vereinigt haben. Diese Association nimmt mit steigender Temperatur ab, ist aber im Dampf, nahe am Siedepunkt noch nicht verschwunden. Diese läßt sich als chemischer Dissociationsvorgang durch Sauerstoffbindungen leicht erklären. Wie Cyan und Paracyan, ferner Cyansäure, Cyanursäure und Cyamelid sind auch weißer und roter Phosphor zu den hylotrop-polymeren Formen zu rechnen, und nicht als physikalische Isomerie (Polymorphie) aufzufassen, da der geschmolzene weiße Phosphor selbst bei 207° (im Nitrobenzoldampf) durch Animpfen nicht in roten Phosphor überzuführen ist. Nach OSTWALD ist Phosphordampf weder roter, noch weißer Phosphor, was nach Vf. wohl nur für höhere Temperaturen gilt, bei welchen die Dämpfe der beiden Formen durch Herstellung eines Gleichgewichtes durch Dissociation, resp. Polymerisation identisch geworden sind. Bei tiefen Temperaturen scheinen roter und weißer Phosphor infolge geringer Umwandlungsgeschwindigkeit verschiedene Dämpfe zu geben, jedoch läßt sich diese durch Zufuhr auch von anderer Energie als Wärme, wie durch elektrische Entladung, erhöhen, so daß sich aus weißem Phosphordampf roter Phosphor abscheidet. Diese Thatsachen, wie auch das chemische Verhalten z. B. gegen Alkalien sprechen für chemische Polymerie der Phosphorformen.

Bei Umwandlung eines Körpers infolge intramolekularer Umlagerung in einen isomeren ist hylotrope Metamerie vorhanden. Diese findet sich bei Fumar- und Maleinsäure, Kroton- und Isokrotons., isocyana. Ammon und Harnstoff etc. Isomere, welche in allen Zuständen, außer in dem krystallisierten, einen Gleichgewichtszustand anstreben, zeigen unter günstigen Bedingungen die Erscheinung der Tautomerie. Bei manchen Körpern (z. B. Phloroglucin) ist die Umwandlungsgeschwindigkeit schon bei tiefen Temperaturen so groß, daß sich fast momentan beim Schmelzen oder Auflösen der Gleichgewichtszustand herstellt. Bei den Ketoestern von CLAISEN, W. WILICENUS und KNOBE bedarf die Herstellung des Gleichgewichtes einer meßbaren Zeit, bei den Pentenketonen von KÜSTER:

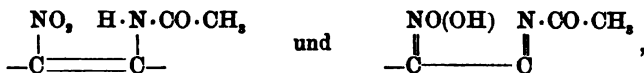


ist die Umwandlungsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen von Null sehr wenig verschieden und läßt sich bei ca. 210° messend verfolgen. Eine solche Körperform kann im Schmelzflusse, in Legg. u. s. w. einer gleichgewichts-isomeren Form weiterwachsen, und man kann so eine krystallisierte Form völlig in die andere überführen. Von den polymorphen Formen unterscheiden sich die gleichgewichts-isomeren Körper durch die Unmöglichkeit der Umwandlung im krystallisierten Zustande bei Ausschluss jeglicher Spur eines Lösungsmittels. Zu dieser Gleichgewichts-isomerie rechnet

Vf. auch die von GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1733; C. 90. II. 144) beschriebenen beiden Modifikationen des *m*-Nitro-*p*-acettoluids:



oder wahrscheinlicher:



von welchem die weiße Form (F. 95°) bei langsamer Krystallisation aus verd. A., die gelbe Form (F. 93,5°) aus konz. Legg. bei raschem Krystallisieren sich bilden. Im krystallisierten Zustande sind die beiden Formen auch nicht in nächster Nähe der FF. ineinander überführbar; dagegen wandelt sich die gelbe Form beim Stehen unter A. schnell in die weiße um. Die Bestimmung physikalischer Konstansten an gleich konz. Legg. aus beiden Formen und an den beiden Schmelzflüssen ergab völlige Identität derselben, trotzdem rechnet Vf. diesen Fall nicht zu der physikalischen Isomerie, da das Kriterium für diese fehlt: „Umwandlung im krystallisierten Zustande bei Anschluss jeglicher Spur eines Lösungsmittels“. (LIEBIG's Ann. 300. 205—23. 9/3. [23/1.] Marburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Marckwald und A. Chwolle, *Über die Theorie der Spaltung racemischer Verbindungen durch optisch aktive Körper*. Die Vff. glauben, daß zwei entgegengesetzt optisch aktive stereoisomere Verbb. abgesehen von Krystallform, optischem Drehungsvermögen etc. in allen physikalischen u. chemischen Eigenschaften, also auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen vollständig übereinstimmen müssen. Verschiedenheit tritt erst auf, wenn durch Vereinigung mit einem as-Atomkomplex zwei Verbb. entstehen, die nicht mehr Spiegelbildformen sind. Irrtümlich ist dagegen die Anschauung von PASTEUR, daß zwei SS., die gegen inaktive Basen gleiche Affinität besitzen, gegen aktive Basen Verschiedenheit in der Affinität zeigen sollen. Daß letzteres nicht der Fall ist, beweisen die Vff. dadurch, daß beide Tartrate des Cinchonins gleiche Siedepunkterhöhung in wss. Leg. bewirken, und daß die Methylester der d- und l-Weins. durch Nikotin gleich schnell verseift werden. Wenn man inaktive Methyläthyllessigs., sowie inaktive Mandels. in wss. Leg. mit der Hälfte der zur Neutralisation erforderlichen Menge Brucin zusammenbringt u. die Leg. mit Ä. extrahiert, so ist die aus dem Ä. abgeschiedene S. inaktiv. Auch hierdurch wird bewiesen, daß die beiden entgegengesetzt drehenden Bestandteile der inaktiven SS. gleiche Affinität besitzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 783—90. 25/4. Berlin. II. Chem. Lab.) BODLÄNDER.

W. Marckwald u. A. Chwolle, *Über die Siedepunktbestimmung wässriger Lösungen im Beckmann'schen Apparate*. Die Bestimmungen lassen sich bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln mit sehr großer Genauigkeit ausführen. Man muß, um von den Schwankungen des Luftdrucks unabhängig zu sein, gleichzeitig den Kp. der Leg. u. des Lösungsmittels in zwei neben einander stehenden App. bestimmen. Fehler aus der elastischen Nachwirkung der Thermometer lassen sich durch mehrwöchentliche Erhitzung auf 120—160° vermeiden. Das Siederohr enthält am besten dünnen eingeschmolzenen Platindraht. Für die Anordnung der Brenner werden genaue Vorschriften gegeben. Die Beobachtungen an d- und l-weinsaurem Cinchonin in wss. Legg. zeigen sehr gute Übereinstimmung, mit Abweichungen von höchstens $\pm 0,006$ vom Mittelwert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 791—95. Berlin. II. Chem. Lab.) BODLÄNDER.

H. Schiff u. U. Monsacchi, *Über Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen*. II. Die Chloride der Äthylbasen. (Gaz. chim. ital. 28. I. 161—72. — C. 98. I. 169.) FROMM.

Anorganische Chemie.

V. Thomas, *Über die Absorption von Stickoxyd durch Ferrosalze.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 343—47. 20/4. — C. 97. I. 14. 581. 98. I. 599.) **HESSE.**

Victor Lenher und Edgar F. Smith, *Ammoniumselenid.* Leitet man in eine Lsg. von 5 g Ammoniummolybdat in 50 ccm W. und 20 ccm starken Ammoniaks Selenwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, so erhält man eine tiefrote Fl. Wird dieselbe im Vakuum über Schwefels. eingedampft, so finden sich im Rückstand neben Ammoniummolybdat und metallischem Selen, schöne schwarze, orthorhombische Krystalle. Dieselben werden ausgesondert u. einige Tage lang mit reinem Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die erhaltene krystallinische M. ist luftbeständig u. löst sich in W. leicht zu einer dunkelroten Lsg. Die letztere fällt aus Lsg. von Metallsalzen Selenide und zersetzt sich an der Luft allmählich unter Ausscheidung von schwarzem Selen. Die Analyse des Salzes ergab, daß dasselbe Ammoniumselenid darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 277—78. April. [25/2.] JOHN HARRISON Lab. of Chem. Pennsylvania.) **POSNER.**

F. Dietze, *Über die Löslichkeit des Jods und des Broms in Wasser.* Nach den Verss. des Vf.'s ist die Angabe des D. A. B., daß Jod in Wasser im Verhältnis 1:5000 l. ist, unrichtig. Schüttelt man Jod mit W., d. h. stellt man eine kalt gesättigte Jodlsg. her, so ist die Löslichkeit 1:3750 (bei 15° C.). Erhitzt man Jod mit W. u. kühlt ab, so ergibt sich eine Löslichkeit von 1:3500 (bei 15° C.). Bei höherer Temperatur ist die Löslichkeit größer, bei 30° z. B. 1:2200. — Die Angabe des D. A. B., daß Brom in W. in Verhältnis 1:30 l. ist, ist richtig. (Pharm. Ztg. 43. 290. 23/4. Berlin. Lab. v. RIEDEL.) **HESSE.**

Louis A. Ellean u. William D. Ennis, *Die spezifische Wärme von wasserfreiem, flüssigem Ammoniak.* Die Bestimmung erfolgte, indem flüssiges Ammoniak durch Eis auf 0° abgekühlt u. dann schnell in W. von Zimmertemperatur gebracht wurde. Aus der Temperaturerniedrigung ergab sich die spezifische Wärme zwischen 0° u. 20° zu 1,0206. Die Einzelwerte von 9 Bestimmungen liegen zwischen 0,983 u. 1,056. Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur läßt sich gut durch die modifizierte Formel von LEDOUX $x = 0,9834 + 0,003\ 658^\circ \text{ C.}$ ausdrücken. Es werden alle Einzelheiten der Ausführung der Bestimmungen u. der angewandten App. mitgeteilt. (Journ. of Frankl. Inst. 145. 189—98. 280—93. März und April. STEVENS Inst. of Technology.) **BODLÄNDER.**

F. P. Venable u. A. W. Belden, *Notiz über flüssigen Phosphor.* HOUTON u. THOMPSON geben an (Arch. der Pharm. [3] 6. 49), daß man durch Erhitzen von Phosphor mit einer starken Pottaschelsg. den Phosphor in einer fl. Modifikation erhält, die erst bei +3,3° erstarrt. Die Vf. können diese Modifikation nicht erhalten, sondern der Phosphor erstarrte beim Abwaschen stets schon bei viel höherer Temperatur. Dagegen bleibt der Phosphor, wenn man ihn unter der Pottaschelsg. läßt, thatsächlich bei niedrigeren Temperaturen fl., indem er sich scheinbar langsam mit der Lsg. umsetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 303—4. April. [14/2.] Univ. of North Carolina.) **POSNER.**

J. Cavalier, *Über Phosphorsäuremonoester. — Die Monomethylphosphorsäureester, Monoäthylphosphorsäureester und Monoallylphosphorsäureester* verhalten sich wie zwei basische SS. u. zeigen die gleiche Neutralisationswärme. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1142—44. 18/4.) **FROMM.**

Pouget, *Über die Alkalisulfantimonite.* Löst man Sb_2S_3 in $3\text{Na}_2\text{S}$ in einer Wasserstoffatmosphäre, so erhält man durch Abkühlung Krystalle des normalen

Natriumsulfantimonits, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Na}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$, welche ihr W. erst bei 150° verlieren u. sich sehr leicht zu Natriumsulfantimoniat u. einer schwarzen Verb. $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Na}_2 = 2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}$ oxydieren. Wird eine Na_2S -Lsg. welche mit Sb_2S_3 gesättigt ist in der Wärme konz., so entstehen Orthosulfantimonit, das in Lsg. bleibt, u. *Metasulfantimonit*, SbS_2Na , welches in Form eine schwarzen Pulvers ausfällt. Werden verd. Lsgg. in Vakuo konz., so entstehen neben tetraedrischen Krystallen kleine rote Krystalle der Verb. $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Behandelt man Sb_2S_3 mit einer konz. Lsg. von $3(\text{NH}_4)_2\text{S}$, so geht *normales Sulfantimonit*, $\text{SbS}_2(\text{NH}_4)_2$, in Lsg., welches durch A. als weißes Pulver gefällt werden kann, ungel. bleibt dagegen das *Metasulfantimonit*, NH_4SbS_2 , gelbe Krystalle, welche leicht in die roten Krystalle der Verb. $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{NH}_4)_2$ übergehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1144—45. 18/4.) FROMM.

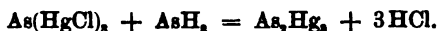
John Wade u. Laurence C. Panting, *Darstellung von wasserfreiem Cyanwasserstoff und Kohlenoxyd*. (J. Chem. Soc. London 73. 255—58. April. — C. 98. I. 826.)
BODLÄNDER.

J. M. Eder u. E. Valenta, *Das Linienspektrum des Siliciums*. Die Vff. revidieren die früher mit einem Prisma erhaltenen Spektren mittels eines Gitterspektrographen. Einige sehr schwache Linien des Siliciumspektrums können jedoch nur mit dem Quarzapp. erhalten werden, nicht mit dem Gitter, weil ersterer eine weitaus größere Lichtstärke besitzt. Das Spektrum wurde aus einer Legierung von Silicium mit Kupfer oder Magnesium erhalten, welche als Elektroden für den Funkenstrom dienten. Die Identifizierung von Silicium auf spektroskopischem Wege ist mit einem Quarzspektrographen leicht, mit einem Glasspektrographen dagegen nur schwer möglich, weil die charakteristischen Liniengruppen im äußersten Ultraviolett liegen. Die Vff. geben in einer Tabelle die Resultate ihrer neuen Messungen, bezogen auf ROWLAND'sche Normallinien. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien 107. II. 41—43. Januar. Sep. von d. Vffn.) POSNER.

F. P. Venable u. A. W. Belden, *Einige Eigenschaften des Zirkondioxyds. Beiträge zur Chemie des Zirkoniums Nr. 8*. Über das Zirkonoxyd finden sich in der Litteratur viele unsichere Angaben. Die Vff. studierten deshalb die Eigenschaften dieses Körpers und geben folgende Resultate an: Spezifisches Gewicht 5,489 im Mittel. Löslichkeit. Stark geglühtes Zirkonoxyd ist praktisch unl. in allen SS. außer Fluorwasserstoffsäure. In letzterer S. ist es beim Erhitzen ll., jedoch unl. wenn Soda als Natriumzirkoniat zugegen ist. Bei langem Erhitzen mit Soda löst sich Zirkonoxyd nur sehr wenig. Zirkoniumhydroxyd. Das mit Ammoniak gefällte Hydroxyd enthält, je nachdem es mit A. u. Ä. oder mit PÄe. bis zur Gewichtskonstanz ausgewaschen ist, wechselnde Wassermengen, die auf keine bestimmte Formel mit Sicherheit hinweisen. Löslichkeit des Hydroxyds. Reines Hydroxyd scheint in W. vollkommen unl. zu sein. Es ist ll. in HCl, HF, HBr und Salpeters., swl. in HJ-S. Von organischen SS. ist Oxals. das beste Lösungsmittel. Gesättigte Lsgg. von Weins. und Citronens. lösen weniger als 1:1000 und Eisessig nur sehr wenig. Das aus h. Lsg. gefällte Hydroxyd ist weit weniger l. in verd. SS. In starkem Ammoniak ist es nicht merklich, in verd. etwas l. Die Löslichkeit in Natronlauge und Kalilauge ist von CLARKE bestimmt worden. Die Lsgg. einiger Ammoniaksalze, z. B. des Carbonats und des Tartrats, lösen Zirkoniumhydroxyd. Absorption von Kohlensäure. Feuchtes Hydroxyd absorbiert Kohlens. aus der Luft, doch liefs sich aus der Menge derselben (bis 16%) auf keine bestimmte Formel eines Carbonats schließen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 273—76. April. [15/2.] Univers. of North Carolina.) POSNER.

Charles Emmanuel Rice, *Mangansäure*. (J. Chem. Soc. London 73. 258—61. April. London. — C. 98. I. 828.)
BODLÄNDER.

A. Partheil und E. Amort, *Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid*. Beim Einleiten von AsH_3 in wss. oder alkoh. HgCl_2 -Lsgg. scheidet sich zunächst ein gelber Körper, $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$ (FRANCOSECHI, L'Orosi 13. 289; C. 90. II. 900) aus, der langsam durch mehr AsH_3 in eine braune Substanz, $\text{As}(\text{HgCl})_3$, (LOHMANN, Pharm. Ztg. 1891. Nr. 95 u. 96; C. 92. I. 334; von H. ROSE [Poggend. Ann. 51. 423] $\text{AsHg}_2\text{Cl} + \text{HgCl}_2$ formuliert) umgewandelt wird. Als die Vf. das Einleiten von AsH_3 noch weiter fortsetzten, trat Schwärzung des braunen Nd. ein unter B. des *Arsenquecksilbers*, As_2Hg_3 , nach der Gleichung:



Ob dieses Prod. wirklich eine chemische Verb. oder nur ein der obigen Formel entsprechendes Gemenge ist, wird nicht sicher entschieden, doch spricht das Verhalten des Hg_2As_2 gegen Halogenalkyle für erstere Annahme. — Die Darst. einer Verb. $\text{AsH}_3 \cdot \text{HgCl}$ gelang nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 594—95. 25/3. [20/3.] Bonn.) STELZNER.

Jarry, *Über ammoniakalische Silberbromide*. Während RAMMELSBERG vergeblich versucht hat, ammoniakalische Silberbromide darzustellen, gelingt dies Vf. durch Einw. von flüssigem NH_3 auf AgBr . Bei -30° entsteht die weisse Verb. $\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$, welche bei $+4^\circ$ in die weisse Verb. $\text{AgBr} \cdot 1\frac{1}{2}\text{NH}_3$ übergeht. Die letztere Verb. verliert bei 35° alles NH_3 u. geht wieder in gelbes AgBr über. Durch besondere Verss. zeigt Vf., daß diese Verbb. auch in wss. NH_3 -Lsg. bestehen, vorausgesetzt, daß das W. unter einem Druck mit NH_3 gesättigt ist, der die Tension der Verbb. im Vakuum entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1138—42. 18/4. Chem. Lab. der École normale sup.) FROMM.

Organische Chemie.

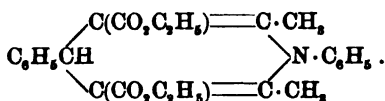
Gabriel Bertrand, *Einwirkung des Sorbosebakteriums auf die mehrwertigen Alkohole*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 347—49. 20/4. — C. 98. I. 884.) HESSE.

H. Salkowski, *Über δ -Amidovaleriansäure*. Die von H. und E. SALKOWSKI aus den Fäulnisprodd. von Fibrin und Fleisch isolierte $\text{S. C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1191, 1802) wurde von GABRIEL und ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 1364; C. 91. II. 31) als δ -Amidovaleriansäure, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, erkannt, die von SCHOTTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2545; 21. 2238; C. 88. 1158) synthetisiert und auch von GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1767; C. 90. II. 313) genauer untersucht worden ist; die gleiche S. fand sich jetzt in reichlicher Menge unter den Fäulnisprodd. des Leimes. Sie besitzt, neben dem normalen, von BUSZ krystallographisch untersuchten *Au-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HAuCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Grosse, orangefarbene, monokline Krystalle vom F. $86-87^\circ$, die sich bei längerem Trocknen bei höherer Temperatur unter Abscheidung von Au zers.), noch ein anormal nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{AuCl}_3$ zusammengesetztes Salz (gelbliche, meist zu sternförmigen Drusen vereinigte, doppeltbrechende Krystalle, die erst oberhalb 130° schm., aber schon vorher — wie auch beim Umkrystallisieren aus h. W. — Zers. unter Abscheidung von Metall erleiden). Dieses zweite Salz entsteht immer, infolge von Dissociation, beim Umkrystallisieren des ersteren aus W. in geringer Menge; es läßt sich auch erhalten, wenn man Lsgg. der δ -Amidovalerians. mit dem Goldchlorid AuCl_3 von THOMSON (J. pr. Chem. [2] 13. 337; C. 76. 561) vermischt, wobei sich jedoch zunächst ein brauner, amorpher Nd. abscheidet, der beim Erhitzen verpufft. — Bezüglich des F. der δ -Benzoylamidovaleriansäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, der von SCHOTTEN und GABRIEL bei 94° beobachtet wurde, macht Vf. darauf aufmerksam, daß diese Verb. manchmal erst bei $104-105^\circ$ vollständig schm., welch' letzteren F. man stets

an der wiedererstarteten Schmelze wahrnimmt; mittels des eingetauchten Thermometers fand man den F. bei 105,1°. Daß hier zwei verschiedene Modifikationen vorliegen, zeigte die Beobachtung unter dem Mikroskop: Der Schmelzfluß erstarrt zunächst zu einer ziemlich durchscheinenden Krystallmasse, die aber nach einiger Zeit völlig weiß und undurchsichtig wird und dann den F. 105° besitzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 776—83. 25/4. [2/4.] Chem. Inst. d. kgl. Akademie Münster i. W.)

STELZNER.

Robert Schiff, *Über die tautomeren Formen des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen*. Vf. hat gefunden, daß anscheinend ganz allgemein, Spuren von Piperidin Enolformen ketisieren, während Spuren von Na-Äthylat Ketoformen enolisieren. Mit Hilfe dieser beiden Reagenzien gelang der strikte Nachweis, daß tatsächlich bei den kürzlich beschriebenen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 205; C. 98. II. 603) 3 Modifikationen des *Benzalanilinetessigesters* Tautomerie vorliegt. Während früher nur die Überführung der Ketoform, $C_6H_5CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO, C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, vom F. 78° u. der Enolform, $C_6H_5CH \cdot (NH \cdot C_6H_5) \cdot C(CO, C_6H_5) : C(OH) \cdot CH_3$, vom F. 103° in die Mischform vom F. 95° gelang, zeigt Vf. jetzt, daß man reine Ketoform aus der Enol- oder auch aus der Mischform leicht gewinnen kann, wenn man zu den k. Benzollsgg. derselben ein paar Tropfen Piperidin fügt u. nach 24 Stdn. mit Lg. fällt; ferner, daß man, umgekehrt, die reine Enolform erhält, wenn man zu dem äquimolekularen Gemisch von Acetessigester und Benzalanilin — welches sonst die Mischform ergeben würde — eine Spur gepulverten alkoholfreien Na-Äthylats giebt. Andererseits bildet sich auch aus dem äquimolekularen Gemisch von Acetessigester u. Benzalanilin die reine Ketoform, wenn man den Reagenzien etwas Piperidin beimischt. — Bei der Anwendung dieser Erfahrungen auf den *Acetessigester* selbst, ergab sich, daß, da bei der Darst. durch Einw. von Na auf Essigester sich auch Na-Äthylat bildet, infolge der enolisierenden Wirkung dieser Substanz, frisch bereiteter Acetessigester die reine Enolform, d. h. den β -Oxycrotonsäureäthylester, $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$, repräsentiert. Der Ester ist in dieser Form recht beständig u. läßt sich z. B. unverändert bei gewöhnlichem Druck destillieren; die Ketoform ist dagegen anscheinend nicht so widerstandsfähig, denn als durch Piperidinzusatz ketisierter Ester destilliert wurde, entstand, wie sich durch die Kombination mit Benzalanilin nachweisen ließe, ein Gemisch von Keto- u. Enolform. — Die bekannten Acetessigesterpyridinsynthesen von HANTZSCH gehen, wie es scheint, nur mit der Enolform vor sich: Reiner Enolbenzalanilinetessigester wandelte sich beim Aufbewahren innerhalb 5—6 Monaten vollständig in den *Diphenyldihydrolutidinindicarbonsäureester*:



(LACHOWITZ, Monatshefte f. Chemie 17. 350; C. 96. II. 730) um, während dieser Vorgang weder an der Keto-, noch an der Mischform beobachtet werden konnte. — Bezüglich der *Eisenchloridreaktion* ist allgemein zu beachten, daß das Auftreten derselben zwar durch das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Verkettung $\cdot C(OH) = C \cdot$ bedingt ist, daß aber auf die Intensität der Färbung die Dissociation von großem Einfluß zu sein scheint; so gab 48 Stdn. über CaCl_2 getrockneter Acetessigester, der sich als Gemisch von Keto- u. Enolform erwiesen hatte, in Benzollsg. mit äther. FeCl_3 nur eine helle gelbrote Färbung, während derselbe, aber nicht getrocknete Ester unter sonst gleichen Bedingungen eine tiefdunkle rotviolette Färbung zeigte. — Bei dem Arbeiten mit Tautomeren wird man demgemäß dissociierende

Lösungsmittel so viel als möglich vermeiden u. wenn möglich nur Bzl. oder Lg. in Anwendung bringen müssen.

Die isomeren Benzalanilinacetessigester sind gegen chemische Eingriffe, besonders gegen Basen u. SS., im allgemeinen sehr empfindliche Substanzen, doch gelang es, unter bestimmten Bedingungen, Umsetzungen unter Beibehaltung ihrer speziellen Form auszuführen. Spaltung der tautomeren Benzalanilinacetessigester. 1. Enolform. Überdeckt man dieselbe mit gewöhnlichem A. u. fügt eine Spur gepulverten Na-Äthylates hinzu, so tritt langsam, durch eine „fermentartige“ Wirkung des $C_6H_5 \cdot ONa$, Leg. ein; fällt man nach 24-stündigem Stehen in der Kälte mit Eisstückchen u. 3 Vol. W., so scheidet sich ein bald erstarrendes Öl ab; das aus Bzl. + Lg. umkrystallisierte Reaktionsprod. bildet seidenglänzende lange Krystallfäden vom F. 149,5—150° u. ist *Enolphenylcarbinolacetessigester*, entstanden nach der Gleichung:



Aus A. in reinem Zustand unzers. umkrystallisierbar; unl. in h. Salzs.; l. in Alkalien unter Gelbfärbung u. Zers.; giebt mit $FeCl_3$ langsam rotviolette Färbung. — 2. Ketoform. Der nach dem gleichen Verf. erhaltene *Ketophenylcarbinolacetessigester*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2 C_6H_5) \cdot CO \cdot OH$, schm. bei 133—134°. — 3. Aus der Mischform vom F. 95° gewinnt man analog eine bei 120° schm. *Mischform*. — Löst man die Körper bei ihrer Darst. zu lange (2—3 Tage) mit dem $NaOC_2H_5$ -haltigen A. in Berührung, oder fällt man die Leg. ohne Zusatz von Eis direkt mit W., so erhält man stets die Enolform. — Ebenso entsteht beim Erwärmen aller 3 Formen des Phenylcarbinolacetessigesters mit Essigsäureanhydrid stets dieselbe *Acetylverbindung*, $C_{16}H_{18}O_6$, vom F. 150—151°, die wahrscheinlich das Derivat der Enolform ist.

Um zu beweisen, daß die beobachteten Isomerien der Benzalanilinacetessigester nicht auf den Einfluß der ein asymm. C-Atom enthaltenden Gruppe $C_6H_5 \cdot \dot{C}H \cdot NHC_6H_5$ zurückzuführen sind, wurde der *Benzalanilinmalonester*, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2 C_6H_5)_2$, der die fragliche Gruppe ebenfalls enthält, jedoch keine ketonartige Substanz ist, aus einem äquimolekularen Gemisch von Benzalanilin u. Malonester dargestellt; es ergab sich, daß — gleichgültig, ob man dem Reaktionsprod. $NaOC_2H_5$ oder Piperidin hinzufügt — man stets in quantitativer Ausbeute den gleichen, schon von GOLDSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1450; C. 95. II. 216) u. BLANK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 145; C. 95. I. 601) beschriebenen Ester erhält, der allen Tautomerisationsversuchen widerstand.

Auch der Benzoylessigester liefs sich mit Hilfe des Benzalanilins in seinen 2 tautomeren Formen fixieren. Man erhält den *Ketobenzalanilinbenzoylessigester*, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 C_6H_5$, direkt aus dem äquimolekularen Gemisch der Komponenten; gelblichweiße Krystalle aus Bzl. + Lg.; F. 101°; wird in Benzollsg. von äther. $FeCl_3$ nicht gefärbt; die alkoh. Leg. rötet sich dagegen nach Zusatz von $FeCl_3$ bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen jedoch rasch, infolge teilweiser Umlagerung der Keto- in die *Enolform*. Letztere, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(CO_2 C_6H_5) : C(OH) \cdot C_6H_5$, wird sofort gewonnen, wenn man der Mischung von Benzalanilin u. Benzoylessigester eine Spur $C_2H_5O \cdot Na$ zufügt; sie ist eine weiße krystallinische M., die bei 122° schm., beim Zerdrücken stark elektrisch wird u. sich schon in Benzollsg. durch äther. $FeCl_3$ momentan tiefrot färbt. — Der Benzaldiacetessigester, $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_6H_5)_2$, ist in seiner Ketoform schon durch HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 2583) u. KNOEVENAGEL (LIEBIG'S ANN. 281. 25; C. 94. II. 659) bekannt geworden; die durch Na-Äthylat aus dieser erhaltliche *Enolform*, eine weiße, voluminöse Krystallmasse, die in alkoh. Leg. von

FeCl_3 tief grünlichviolett gefärbt wird, geht schon beim Trocknen wieder in die Ketoform zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 601—9. 25/4. [23/3. Pisa.) STELZNER.

B. Knoevenagel, *Über eine Darstellungsweise der Alkylidenacetessigester*. Wie Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 172; C. 96. I. 542) berichtet hat, kondensieren sich Benzaldehyd u. Acetessigester in Ggw. von Piperidin bei niedriger Temperatur (-5°) in gleichen Molekülen zu Benzylidenacetessigester, bei höherer Temperatur dagegen so, daß auf 1 Mol. Benzaldehyd 2 Mol. Acetessigester zur Rk. kommen, und Benzylidenbisacetessigester entsteht. Diese Rkk. lassen sich verallgemeinern. Vf. berichtet im folgenden über die Darst. von Alkylidenacetessigestern, welche alle so ausgeführt werden, daß gleiche Mol. Aldehyd u. Acetessigester bei niedrigen Temperaturen mit einigen Tropfen Piperidin versetzt werden. — *Cuminyldenacetessigester*, $\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COCH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Kp_{10} . 198° , liefert mit Acetessigester in Ggw. von Piperidin *Cuminyldenbisacetessigester*, F. 131° . *m-Nitrobenzylidenacetessigester*, F. 110° , identisch mit dem *m*-Nitrobenzalacetessigester BIGINELLI's. *Acetylcumarin*,



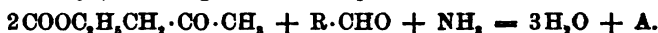
Temperatur in Ggw. von Piperidin, zeigt F. 120° , (RAP giebt $123-124^\circ$ an) l. sich in verd. KOH u. wird aus dieser Lsg. durch H_2SO_4 wieder gefällt, kann durch KOH auf dem Wasserbade unter Abspaltung von Salicylaldehyd zers. werden. Mit Phenylhydrazin liefert das Acetylcumarin in Eg.-Lsg. das *Phenylhydrazon des Acetylcumarins*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, orangefelbe Nadeln aus A., F. 182° , welches mit HCl eine Verb., F. 152° , mit NaOH wl. Natronsalz, F. 160° , liefert. Mit Hydroxylaminchlorhydrat bildet das Acetylcumarin in konz. Lsgg. das *Oxim des Acetylcumarins*, Krystalle aus A., F. 206° , welches durch Kochen mit verd. HCl in die Komponenten zerlegt wird. *Furfurylidenacetessigester*, F. 62° , Kp_{16} . 172° , zeigt nach CLAISEN u. MATTHEWS Kp_{80} . $188-199^\circ$. *Cinnamylidenacetessigester*, $\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \text{COOC}_2\text{H}_5$, Kp_{17} . 213 bis 214° , bildet mit Acetessigester in Ggw. von Piperidin *Cinnamylidenbisacetessigester*, F. 160° . — *Äthylidenacetessigester* kann auf die oben erwähnte Art aber auch unter Verwendung von NH_3 oder Äthylamin als Kondensationsmittel dargestellt werden u. zeigt Kp_{80} . 107° , Kp_{16} . 101° , Kp_{11} . 96° , Kp . 94° . *Isobutylidenacetessigester*, Kp_{19} . $118-124^\circ$, wird beim Kochen mit NaOH zu Essigs. u. *Isobutylidenessigester*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, Kp . 155° , welcher zu *Isobutylidenessigsäure* (?), F. 65° verseift werden kann, resp. *Isoamylidenacetessigester*, Kp . $136-138^\circ$, $\text{D}^{21.5}$. 0,9623, bildet mit Acetessigester in Ggw. von Piperidin *Isoamylidenbisacetessigester*, F. $132-134^\circ$, welcher durch Wasserabspaltung zum Teil in *Methyl-1-isobutyl-3-dicarboxäthyl-2,4-cyclohexanon-5*, Kp_{10} . 175° übergeht. *Önanthylidenacetessigester*, Kp_{10} . 145° , D^{21} . 0,9647, wird durch Acetessigester und Piperidin über den Önanthylidenbisacetessigester in *Methyl-1-hexyl-3-dicarboxäthyl-2,4-cyclohexanon-5*, Kp_{10} . $195-196^\circ$, verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 730—37. 25/4. [4/4.])

FROMM.

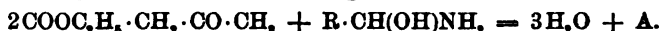
B. Knoevenagel, *Über den Chemismus der kondensierenden Wirkung des Ammoniaks und organischer Amine bei Reaktionen zwischen Aldehyden und Acetessigester*. Ammoniak u. Alkylamine bewirken Kondensationen zwischen Aldehyden und Acetessigestern, bei denen je nach den Reaktionsbedingungen bald stickstoffhaltige, bald stickstofffreie Prodd. entstehen. Um die Regeln dieser Synthesen aufzuklären, hat Vf. eine Reihe von Verss. unternommen. Aus diesen Verss., zusammen mit den Beobachtungen anderer Autoren, ergibt sich das Folgende.

Stickstoffhaltige Prodd., und zwar Dihydropyridinderivate der Formel I. — A, entstehen:

1. Aus Aldehyd, Acetessigester und NH_3 :



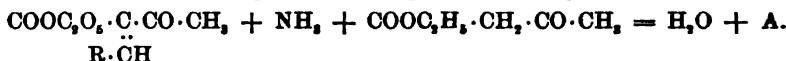
2. Aus Aldehydammoniak und Acetessigester:



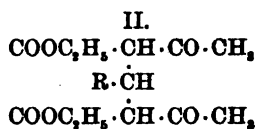
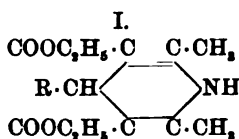
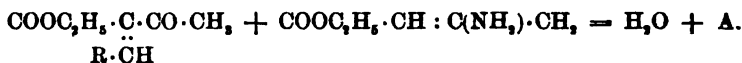
3. Aus Aldehyd und β -Amidokrotonsäureester:



4. Aus Alkylidenacetessigester, Acetessigester und NH_3 :

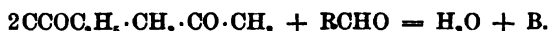


5. Aus Alkylidenacetessigester und β -Amido- oder β -Monoalkylamidokrotonsäureester:

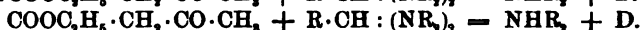
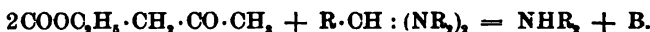


Stickstofffreie Prodd. entstehen, und zwar bei höheren Temperaturen *Alkylidenbisacetessigester*, II. = B, und bei niederen Temperaturen *Alkylidenacetessigester*, III. = D, bei folgenden Rkk.:

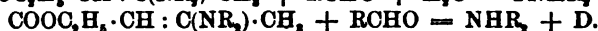
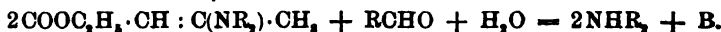
1. Aus Aldehyd und Acetessigester in Ggw. von Mono- u. Dialkylaminen:



2. Aus Alkylidenbisdialkylaminen und Acetessigester:



3. Aus Aldehyden und β -Dialkylaminokrotonsäureestern:

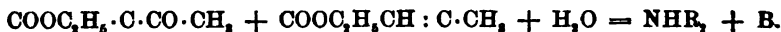


Alkylidenbisacetessigester werden endlich gebildet aus Alkylidenacetessigestern:

4. Durch Acetessigester in Ggw. von Mono- oder Dialkylaminen:

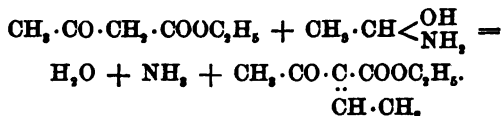


5. Durch β -Dialkylamidokrotonsäureester:



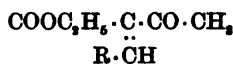
Soweit die obigen Gleichungen nicht durch frühere Arbeiten des Vf.'s oder anderer Autoren bestätigt sind, werden sie durch die im experimentellen Teil beschriebenen Rkk. sichergestellt. Phenylidihydrolutidindicarbonsäureester, F. 157°, entsteht aus Hydrobenzamid (1 Mol.), Acetessigester (5 Mol.) und β -Amidokrotonsäureester, oder aus 1 Mol. Benzaldehyd u. 2 Mol. β -Amidokrotonsäureester, oder aus je 1 Mol. Benzaldehyd, β -Amidokrotonsäureester und Acetessigester, oder aus Benzal-

acetessigester, Acetessigester und NH_3 , oder aus Benzalacetessigester und β -Amidokrotonsäureester. — Durch besondere Verss. erweist Vf., daß Aldehydammoniak bei niederen Temperaturen mit Acetessigester Alkylidenacetessigester u. NH_3 bildet:

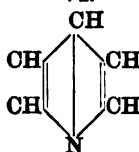


Ammoniak aber liefert mit Acetessigester β -Amidokrotonsäureester. Hieraus wird geschlossen, daß die HANTZSCH'sche Pyridinsynthese auch bei Verwendung von Aldehydammoniak schließendlich zwischen Alkylidenacetessigester und β -Amidokrotonsäureester verläuft. Die HANTZSCH'sche Synthese kann demnach nicht mehr als Stütze der Pyridinformel (IV.) von RIEDEL verwendet werden. — Aus 2 Mol. Acet-

III.



VI.

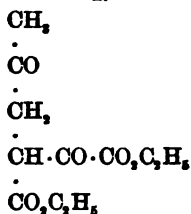


essigester und 1 Mol. Benzylidenbispiperidin oder $\frac{19}{10}$ Mol. Benzaldehyd u. $\frac{1}{10}$ Mol. Benzylidenbispiperidin entsteht *Benzylidenbisacetessigester* bei Zimmertemperatur, aus gleichen Molekülen Acetessigester und Benzylidenbispiperidin bei -15° dagegen *Benzylidenacetessigester*. Benzylidenbisacetessigester entsteht ferner bei Zimmertemperatur aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. β -Piperidokrotonsäureester oder 1 Mol. Benzaldehyd, $\frac{1}{10}$ Mol. Acetessigester u. $\frac{1}{10}$ Mol. β -Piperidokrotonsäureester, endlich aus 1 Mol. Benzalacetessigester u. 1 Mol. β -Piperidokrotonsäureester. — Aus 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. β -Piperidokrotonsäureester oder $\frac{1}{10}$ Mol. β -Piperidokrotonsäureester und $\frac{9}{10}$ Mol. Acetessigester entsteht bei -5° bis -15° Benzylidenacetessigester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 738—48. 55/4. [6/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

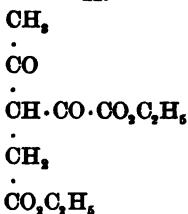
FROMM.

Wilhelm Wislicenus, Karl Goldstein und Max Münzesheimer, *Die Konstitution des Oxallävulinsäureesters (Diketopimelinsäureester)*. Für den aus Oxals. und Lävulins. in Ggw. von Na-Äthylat erhältlichen *Oxallävulinsäureester* sind, seiner Bildungsweise nach, die Formeln I., II. u. III. möglich, mit welchen allen die FeCl_3 -Rk., die Fähigkeit der Substanz, Metallverbb. zu geben u. mit Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Mol. W. zu reagieren im Einklang steht. Gegen Formel I. spricht das

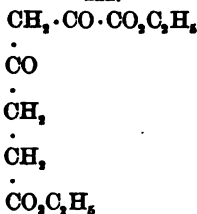
I.



II.

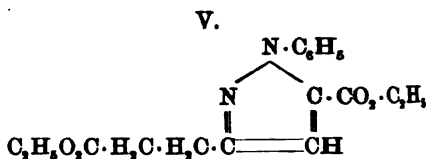
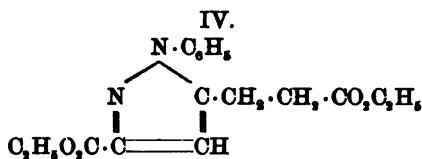


III.



Verh. des Körpers beim Erhitzen und bei der Verseifung, gegen II., daß bei der Destillation kein Acetbernsteinsäureester entsteht; schließendlich liefs sich die von Formel III. geforderte, aus 7 O-Atomen bestehende, gerade Kette durch Reduktion des

Esters zu normaler Pimelins. mit Sicherheit nachweisen. — Bemerkenswert ist, daß bei der B. des Esters sich die neben einer CO-Gruppe stehende CH₂-Gruppe als reaktionsfähiger erwiesen hat, als die beiden Methylengruppen; dies erinnert an den analogen Verlauf der Kondensation von Essigestern mit Ketonen der Formel R·CH·CO·CH₃ (CLAISEN, ERHARDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1016; J. pr. Chem. [2] 52. 76.; C. 89. II. 28. 95. II. 357). — Der Oxallävulinsäureester (III.), der bisher nur flüssig erhalten wurde, erstarrt bei starker Abkühlung und schm. dann wieder bei 19°; destilliert man ihn langsam unter gewöhnlichem Luftdruck, so spaltet er unter starker Verkohlung CO ab und liefert etwa 40% einer lävulinesterähnlich riechenden Fl., die bei 14 mm Druck gegen 105° siedete und nicht analysenrein erhalten werden konnte. Daß diese Substanz kein Acetbernsteinsäureester ist, folgt aus dem Fehlen der FeCl₃-Rk.; mit Phenylhydrazin lieferte sie sehr veränderliche Blättchen (aus A.) vom F. 112°. — Das schon Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2585 (C. 88. 1348) erhaltene Pyrazolonderivat vom F. 83–84° ist 1-Phenylpyrazolcarbonpropionsäurediäthylester (IV. oder V.); die zugehörige S. schm. bei 165–167° und geht bei 200–210° unter



CO₂-Entw. in 1-Phenylpyrazol-3 (bez. 5)-propionsäure, C₁₁H₁₁N₃O₂, über. Nadeln aus W.; F. 120°; Kp₁₀. 235°; die die Schleimhäute stark reizenden Dämpfe färben einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn intensiv kirschrot. — Ag-Salz, C₁₁H₁₁N₃O₂·Ag. Krystallinischer Nd. — Erwärmt man den Oxallävulinester mit Schwefel, so bildet sich in schlechter Ausbeute die Oxallävulinsäure (Diketo-2,4-pimelinsäure), HO₂C·CO·CH₂·CO·CH₂·CH₂·COOH, die — wohl noch nicht ganz rein — bei 100–125° schm.; sll. in A., Ä., Eg., W., schwerer l. in Bzl.; unl. in Lg.; FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. rot; beim Erhitzen mit KOH spaltet sich Oxals. ab; bei der Destillation werden CO₂, CO u. Lävulinsäure, CH₃·CO·CH₂·CH₂·COOH, erhalten. — Ag-Salz, C₁₁H₁₁O₆·Ag. Nadelchen, die sich bald dunkel färben. — Die Reduktion des Oxallävulinsäureesters wurde so ausgeführt, daß nach H. WISLIÖENUS (J. pr. Chem. [2] 54. 60; C. 96. II. 772) mittels Al-Amalgam + W. zunächst der Ketooxypimelinsäureester, C₁₁H₁₁O₆, — ein gelbliches Öl vom Kp₁₀. ca. 210° — bereitet und dieser dann mittels rauch. HJ + P bei 200° weiter in normale Pimelinsäure, COOH·(CH₂)₆·COOH, übergeführt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 622–26. 25/4. [21/3.] Chem. Laborat. d. Univ. Würzburg.)

STELZNER

C. Erbstein, Verhalten von Methylglyoximcarbonsäureester gegen Ammoniak. Wenn man 1 Teil des Esters (vergl. NUSSBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2152; C. 92. II. 411; u. WOLF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 69; C. 95. I. 424) mit 8 Tln. konz. NH₃ auf 100° erhitzt und den Röhreninhalt stark eindampft, so scheiden sich Krystalle ab, welche, aus W. umkrystallisiert (Prismen oder Tafeln), bei 183° (zers.) schm. u. das Amid der Methylglyoximcarbonsäure (I) sind. Dasselbe löst sich leicht in A., h. W., schwer dagegen in Ä., Chlf. und Bzl. Aus der Mutterlauge des rohen Amids konnte mit Ä. das Amid der Methylfurazancarbonsäure und Methylglyoxim, C₆H₅N₂O, (F. 153°), ausgezogen werden, welche sich durch Chlf., worin das Amid ll. ist, trennen ließen. Die mit Ä. extrahierte Lsg. enthielt ferner eine nach Essigs. riechende fl. S. und Oximidomethyloxazon. (Bei einem Vers. wurde außerdem eine von Methylglyoxim verschiedene Verbindung, C₆H₅N₂O₂, erhalten, welche mit NaOH-Lauge eine bei 135–140° schm. stereoisomere Oximidopropions. (?) lieterete.) Das

Methylglyoximcarbonsäureamid wird von k. Natronlauge unter Entw. von NH_3 gel. und von sd. Natronlauge in die bekannte Oximidopropions. (F. 177°) und Methyl-oximidooxazon übergeführt. Beim Erhitzen mit NH_3 (Bohr) geht es in das *Amid* der *Methylfurazancarbonsäure* (II) über:



Letzteres ist II. in A., Ä., Chlf. u. h. W. und krystallisiert aus W. in langen, glänzenden Nadeln, F. 124°. Durch kurzes Kochen mit Natronlauge spaltet sich dieses Amid in NH_3 u. Methylfurazancarbons., $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (große Blätter aus w. Bzl., F. 39°, über H_2SO_4 getrocknet, F. 70°), welche bei weiterem Kochen mit Natronlauge in Oximidopropions. vom F. 177° übergeführt wird. (Arch. der Pharm. 236. 150—53. 31/3. [18/2.]) v. SODEN.

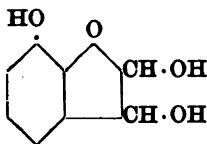
J. Norman Collie und Colin C. Frye, *Notiz über die Einwirkung von Brom auf Benzol*. (J. Chem. Soc. London 73. 241—43. April. — C. 98. I. 835.) BODL.

Francis Edward Matthews, *Benzolhexabromid*. (J. Chem. Soc. London 73. 243—46. April. — C. 98. I. 834.) BODLÄNDER.

James J. Dobbie u. Fred. Marsden, *Darstellung und Eigenschaften von o-Chlorbrombenzol*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 780.) o-Nitrobrombenzol wurde nach COSTE u. PARRY dargestellt u. durch Ausziehen mit wenig Weingeist gereinigt. Durch Reduktion in alkoh. Lsg. mit Zinnchlorür u. Salzs. entsteht o-Bromanilin, das wie üblich in o-Chlorbrombenzol verwandelt wurde. Es hat $D^{15.5}$ 1,6555, $K_{\text{P}_{100}}$ 204°, μ_D^{15} 1,583. Das m-Chlorbrombenzol hat D^{14} 1,6274 und μ_D^{15} 1,578. (J. Chem. Soc. London 73. 254—55. April.) BODLÄNDER.

A. Piutti u. R. Piccolli, *Über die Einwirkung des Oxaläthylesters auf p-Amidophenol und dessen Äther*. (Arch. der Pharm. 236. 153—60. — C. 98. I. 837.) v. SODEN.

Julius Hesse, *Über einige Abkömmlinge des Brenzcatechins*. Über die Einw. von Chloracetal auf Phenole u. über die Umwandlung der hierbei erhaltenen Prodd. in Derivate des Cumarons haben der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1438; C. 97. II. 186) u. STÖRMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1700; C. 97. II. 355) vor kurzem Mitteilung gemacht; die analoge Rk. mit Dichloracetal ergab nur beim Brenzcatechin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{1,2}$, brauchbare Resultate. Erhitzt man in A. suspendiertes Brenzcatechindinitrat 16 Stdn. mit Dichloracetal auf ca. 200°, so erhält man, neben viel Harz, das 1,2-Phenylendiäthylorthoglyoxal, $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{O} > \text{HC} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, ein Derivat des hypotetischen Orthoglyoxals, $(\text{HO})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$. Wasserhelle, dicke Fl.; D^{14} 1,1252; $K_{\text{P}_{100}}$ 150°; zers. bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck; wird von konz. Schwefels. intensiv rotviolett gefärbt und verharzt; bei der Einw. rauchender Salpeters. auf die Eg.-Lsg. entsteht ein gelbes Nitroprod. vom F. ca. 125° unter Zers.; beim mehrstündigen Kochen mit verd. Schwefels. geht das 1,2-Phenylendiäthylorthoglyoxal in das 1,2,6-Trioxhydrocumarone nebenstehender Formel über. Letzteres krystallisiert aus W. in langen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln, bez. kleinen gelblichen Krystallen, die von ZIRNGIEBL krystallographisch untersucht wurden. Die Verb. schm. bei 131°; II. in Alkalien, k. W., Toluol, A., Ä.; unl. in Eg., Bzl.; wird von konz. Schwefels. nicht verharzt;

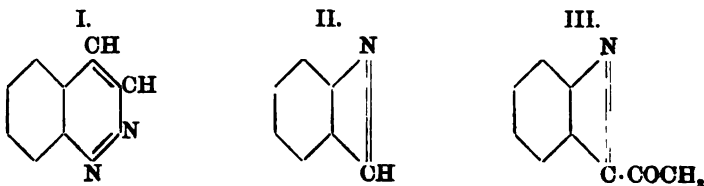


FeCl_3 färbt die wss. oder alkoh. Lsg. tiefblau; beim 12-stdg. Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 100° bildet sich eine Verbindung $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$, die aus A. in Nadeln vom

F. 189° krystallisiert, und deren alkoh. Lsg. von FeCl₃ nicht gefärbt wird. Konstitution u. Mol.-Gew. der nur in geringer Menge entstehenden Substanz sind noch nicht aufgeklärt. — Zu seiner eingangs zitierten Abhandlung trägt Vf. noch nach, daß der dort als *α-Naphtofuran* beschriebene Körper — infolge Verwechslung des Ausgangsmaterials — nichts anderes als etwas unreines *β-Naphtofuran* gewesen ist; doch läßt sich das *α-Naphtofuran* auch nach der Methode des Vf. in guter Ausbeute darstellen. — F. des *p-Kresozylaldehyds*: 98° (nicht 68°). — Die Differenzen in den von STÖRMER (l. c.) und ihm beobachteten Kpp. glaubt Vf. auf Unterschiede im Luftdruck über Rostock und München zurückführen zu sollen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 598—601. 25/4. [23/3.] Chem. Laborat. d. kgl. Akademie d. Wiss. München.)

STELZNER.

Theodor Posner, *Über die Kondensation von Nitromethan mit substituierten aromatischen Aldehyden*. Während aliphatische Aldehyde (HENRY, C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 1265; C. 95. II. 156) heftig mit Nitromethan reagieren, tritt die Einw. des CH₃·NO₂ auf aromatische Aldehyde erst bei Ggw. von Kondensationsmitteln ein (PRIEBB, LIEBIG's Ann. 225. 321; C. 84. 973). Von substituierten aromatischen Aldehyden waren nur der o- und m-Nitrobenzaldehyd in Rk. zu bringen. 5 g des ersteren lieferten, mit 2 g Nitromethan und 0,5 g ZnCl₂ 8—9 Stdn. auf 160° erhitzt, das *ω-o-Dinitrostyrol* (*o-Nitrophenyl-nitroäthyl*en), NO₂·C₆H₄¹·CH:CH·NO₂; hellbraune Kryställchen aus A. vom F. 107°, die sich mit dem von PRIEBB bei der Nitrierung von Phenylnitroäthylen erhaltenen Prod. identisch erwiesen; die Überführung dieser Verb. in das von BUSCH und RAST (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 521; C. 97. I. 760) kürzlich beschriebene Cinnolin (I.) gelang nicht. — Bei der Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf Natriumnitromethan wurde stets das *Di-o-nitrobenzylnitromethan*, NO₂·CH(CH₂·C₆H₄·NO₂)₂, erhalten; dunkelgelbe Kryställchen aus CHCl₃ + Ä.; F. 140—141,5°; swl. in A., Ä., W., Eg.; ll. in CHCl₃. — *ω-m-Dinitrostyrol*, NO₂·C₆H₄¹·CH:CH·NO₂, aus m-Nitrobenzaldehyd, Nitromethan u. ZnCl₂ durch 3-stg. Erhitzen auf 150° erhältlich. Bräunliche Krystalle aus wenig Eg.; F. 122—124°; identisch mit dem von FRIEDLÄNDER u. LAZARUS (LIEBIG's Ann. 229. 233; C. 85. 728) aus m-Nitrozimmts. und Salpeters. erhaltenen Prod. — Als o-Amidobenzaldehyd der Einw. von Nitromethan und ZnCl₂ überlassen wurde, wirkte ausschließlich das letztere ein; es entstand das *o-Amidobenzaldehydanhydrid* (II.). Massive, hellgelbe, durchsichtige Krystalle aus Essigester + Lg.; F. 214°; swl. in W., A., Bzl., Toluol, Xylol, CHCl₃, leichter in Eg. oder sd. Essigester. Die Substanz ist anscheinend identisch mit der von FRIEDLÄNDER und HENRIQUES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 2105; C. 82. 797) als amorph beschriebenen; sie scheint auch monomolekular zu sein, da für ihr beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehendes Acetylprod. (III.) (Mikro-

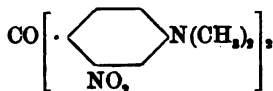


krystallinisches weißes Pulver aus A. oder Holzgeist + W.; F. 210°; ll. in Methyl- und Äthylalkohol, Eg., Essigester; wl. in W., Ä.) das einfache Mol.-Gew. von BILTZ gefunden wurde. — Die leichte Ersetzbarkeit des H der in den 4-gliedrigen Ring stehenden CH-Gruppe korrespondiert mit den Beobachtungen von V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 3212. 29. 846; C. 96. I. 425. 1104), daß Methingruppen in aromatischen Kernen dann acetylierbar sind, wenn beide ortho-Stellungen zu den-

selben besetzt sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 656—60. 25/4. [30/3.] Chem. Inst. d. Univ. Greifswald.)

STELZNER.

E. Grimaux, *Über einige Derivate des Tetramethyldiamidobenzophenons*. Löst man Tetramethyldiamidobenzophenon in dem 20-fachen seines Gewichtes an konz. H_2SO_4 und giebt 2 Mol. Salpeter hinzu, so bildet sich in 24 Stunden *Dinitrotetramethyldiamidobenzophenon*, orangefarbene Krystalle aus Aceton durch W., F. 165 bis 166°, welches wohl der nebenstehenden Formel entspricht u. zu einer nichtkrystallisierenden Base, deren Pikrat krystallisiert, reduziert werden kann. — Wird das Keton in Chlf.-Lsg. mit 2 Mol. Brom behandelt, so erhält man *Tetramethyldiamidobenzophenondibromid*,



$CO[C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2]_2$, glänzende Prismen aus A., F. 130—131°. Bei der Darst. von Farbstoffen aus diesen Prodd. ergibt sich keinerlei Vorteil aus der Einführung der Nitrogruppen u. des Broms. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1117—18. 18/4.) FROMM.

J. Boeseken, *Notiz über die Bildung von aromatischen fetten Ketonen mittels Aluminiumchlorid*. Bei der Darst. von aromatischen Fettketonen durch Einw. von Säurechloriden auf KW-stoffe in Ggw. von $AlCl_3$ erhält man stets fast theoretische Ausbeuten, wenn man frisch dargestelltes $AlCl_3$ im Überschuß anwendet, u. wenn die Rk. nicht zu lange dauert. VERLEY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 906; C. 97. II. 1171) nimmt an, daß eine schlechte Ausbeute bei dieser Rk. von der zerstörenden Einw. des $AlCl_3$ auf die Ketone herrührt. Wenn das der Fall wäre, so müßte ein Überschuß von $AlCl_3$ die Ausbeute verringern. Die Vers. des Vf.'s haben aber das Gegenteil gezeigt. Eine passende Temperatur bei dieser Rk. ist der Kp. des CS_2 (47°), die entstehende HCl entweicht dann regelmäßig, u. die Anwendung des Vakuums (VERLEY) ist nicht nötig. Die guten Ausbeuten, welche VERLEY erhielt, sind dem Umstande zuzuschreiben, daß das Gemenge des KW-stoffs u. der Säurechlorid allmählich zu dem $AlCl_3$ gegeben werden. Letzteres ist also während des größten Teils des Reaktionsverlaufs im Überschuß vorhanden. — Als Beispiel beschreibt Vf. die Darst. des *p*-Phenethylmethylketons, $C_6H_5OC_2H_4COCH_3$. 100 g $AlCl_3$ werden mit CS_2 bedeckt u. tropfenweise mit einem Gemisch von 50 g Phenethol u. 50 g Acetylchlorid versetzt. Der CS_2 siedet, durch Regulierung des Zulaufs des Gemisches wird die Rk. in mäßigen Grenzen gehalten. Ausbeute: 64,3 g = 96%, *p*-Phenethylmethylketon, F. 39°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 349—50. 20/4. Groningen. Univ. Lab.)

HESSE.

Michael Druck Schon, *Untersuchung einiger Derivate des o-Sulfobenzoesäureanhydrids*. Vf. untersucht Derivate des o-Sulfobenzoesäureanhydrids, um zu entscheiden, ob sich dasselbe dem Phtalsäureanhydrid analog verhält. Das Anhydrid wurde durch inniges Verreiben des Kaliumsalzes der S. mit Phosphorpentachlorid u. Einleiten der Reaktion durch Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid dargestellt. Das Reaktionsprod. wird dann mit ganz reinen Bzl. extrahiert. Große, klare, farblose Krystalle. F. 129,5°. Das Anhydrid zieht begierig W. an. Durch Lösen des Anhydrids in Methyl- oder Äthylalkohol erhält man die Monoalkylester der Sulfobenzoesäure, als dicken Sirup. Aus denselben lassen sich mit Metallcarbonaten folgende

Salze darstellen. *Methylsulfobenzoesäures Silber*, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \text{SO}_2OAg \end{array}$, Platten aus Methylalkohol, die sich am Licht schwarz färben. *Methylsulfobenzoesäures Kalium*, $C_6H_4(COOCH_3)(SO_2K)$. *Äthylsulfobenzoesäures Silber*, $C_6H_4(COOC_2H_5)(SO_2Ag)$, zerfließliche Nadeln. *Äthylsulfobenzoesäures Kalium*, $C_6H_4(COOC_2H_5)(SO_2K)$, durch-

sichtige Platten, all. *Phenolsulfonphthaleïn*, $C_6H_3 \begin{array}{l} SO_2 \\ >O \\ \text{---} O \end{array} (C_6H_4OH)_2$. Durch Erhitzen

des Anhydrids mit Phenol auf 130—138°. Hellrotes, krystallinisches Pulver, wl. in W., leichter in A., unl. in Ä., l. in Alkali. Krystallisiert aus Eg. in Nadeln, welche bei durchfallendem Licht tief rot, bei auffallendem Licht blaugrün aussehen. *Phenolsulfophthalin*. Durch Reduktion der alkal. Leg. des Phthaleins mit Zinkstaub. Kleine körnige Krystalle, welche wahrscheinlich die Leukoverb. darstellen. *Dibromphenolsulfophthalin*, $C_{10}H_6Br_2SO_4$. Aus dem Phthalein und Brom in Eg.-Leg. Purpurrotes, krystallinisch-körniges Pulver. Löst sich in Alkalien mit blauroter, in SS. mit gelber Farbe, u. ist ein außerordentlich empfindlicher Indikator. Giebt beim Schmelzen mit Kali p-Dihydroxybenzophenon. *o-Kresolsulfophthalin*, $C_{11}H_8SO_4$. Analog erhalten. Krystallisiert aus W. tief karmिनrot bei durchfallendem, grün bei auffallendem Licht. *Dibrom-o-kresolsulfophthalin*, $C_{11}H_6Br_2SO_4$. Durch Bromierung der vorigen Verb. in Eg.-Leg. Ähnelt der analogen Phenolverb. *p-Kresolsulfophthalin*, konnte nicht rein erhalten werden. Gelb, etwas fluoreszierend. *Resorcinolsulfophthalin*, $C_{10}H_6SO_4$. Bildet sich analog, aber leichter u. bei niedrigerer Temperatur, als die Phenolverb., hell rotgelbes Pulver. Fluoresziert in alkal. Leg. intensiv. *Orcinolsulfophthalin*, bildet sich leicht aus den entsprechenden Komponenten. *Hydrochinonsulfophthalin*, $C_{10}H_4SO_4$, dunkelbraun. Die alkal. Leg. fluoresziert nicht. *Pyrogallolsulfophthalin*, (Sulfogallein), $C_{10}H_4SO_4$. Bläulich-braunes Pulver, wl. in W. *m-Amidophenolsulfophthalin*, $C_{10}H_7N_2SO_4$. Rotbraunes Pulver, l. in Alkali. *p-Amidophenolsulfophthalin*, $C_{10}H_7N_2SO_4$, dunkel. Löst sich mit blaugrüner Farbe in Alkali.

Löst man das Anhydrid in wasserfreiem Ä. und leitet trocknes Ammoniak ein, so fällt ein krystallinischer Nd. von *benzamid-o-sulfonsaurem Ammonium*, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CONH}_2 \\ \text{SO}_2\text{NH}_4 \end{smallmatrix}$, F. 256—257°, sl. in W. u. A., aus welchem es in Nadeln krystallisiert. *Bariumsalk*, $(C_6H_4[CONH_2]SO_2)_2Ba \cdot 5H_2O$. Krystallisiert aus A. in weißen Nadeln, sl. in W. *Kaliumsalk*, $C_6H_4[CONH_2]SO_2H \cdot H_2O$. Kleine Nadeln aus verd. A., sl. in W.

Durch Mischen äther. Legg. des Anhydrids u. aromatischer Amine wurde folgende Verb. erhalten. *Benzamidoo-sulfonsaures Anilin*, $C_6H_4[CONHC_6H_5]SO_2NHC_6H_5$. Weiße Nadeln beim langsamen Verdunsten der Leg. in verd. A., sl. in W. u. A., unl. in Bzl. u. Ä. *Bariumsalk*, $(C_6H_4[CONHC_6H_5]SO_2)_2Ba \cdot 5H_2O$, sl. in W. Feine Nadeln aus verd. A. *Ammoniumsalk*, $C_6H_4[CONHC_6H_5]SO_2NH_4 \cdot H_2O$, sl. in W. Seidenglänzende Nadeln. *Kaliumsalk*, $C_6H_4[CONHC_6H_5]SO_2K$. Seidenglänzende Nadeln aus verd. A. Die freie S. wurde aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff als dicker Sirup erhalten. Behandelt man das Kaliumsalk mit Phosphorpentachlorid, so entsteht das Imid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > NC_6H_5$, vom F. 159°. *Benz-p-toluidosulfonsaures p-Toluidin*, $C_6H_4[CONHC_6H_4]SO_2NH_2C_6H_4$. Spitze Nadeln, sl. in h. W. *Bariumsalk*, warzenförmige Krystalle. *Kaliumsalk*, $C_6H_4[CONHC_6H_4]SO_2K \cdot H_2O$. Büschelförmige Krystalle. Daneben entsteht das Monokaliumsalk. Durch fraktionierte Fällung der alkoh. Leg. mit Ä. konnte nur das erstere rein erhalten werden. Die freie S. entsteht aus dem Bariumsalk mit Schwefelsäure, konnte aber nicht krystallinisch erhalten werden. *Benz-o-toluidosulfonsaures o-Toluidin*, $C_6H_4[CONHC_6H_4]SO_2NH_2C_6H_4$. Zu Klümpchen vereinigte Nadeln. *Bariumsalk*, warzenförmige Krystalle. Wahrscheinlich ein Gemisch von normalem u. basischem Salz. *Kaliumsalk*, $C_6H_4[CONHC_6H_4]SO_2K$. Spitze, weiße Nadeln. Das Kaliumsalk, welches dem p-Toluidinderivat analog zusammengesetzt ist, konnte nicht rein erhalten werden. Phosphorpentachlorid wirkt in analoger Weise ein unter B. des Tolids.

Bei der Einw. von Säureamiden auf das Anhydrid wurde nur Sulfobenzoesäure erhalten. Bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Anhydrid wurden beide Chloride der S. erhalten. (Amer. Chem. J. 20. 257—78. April.) POSENER.

P. R. Moale, *Über p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure und einige ihrer Derivate*. Die p-Methoxy-o-sulfobenzoës. wird nach der Vorschrift von PARKS (Amer. Chem. J. 15. 320; C. 93. II. 208) erhalten, indem man p-Toluidin-o-sulfos. diazotiert und das Diasoprod. mit absolutem Methylalkohol kocht. Hierbei entsteht p-Methoxytoluol-sulfos., welche in ihr Chlorid u. dann in das Amid verwandelt wird. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man hieraus das Sulfimid $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$ u. das saure Kaliumsalz der gewünschten S. Auch aus dem Sulfimid kann man durch Kochen mit 8 Teilen W. u. 1 Teil konz. Salzs. weitere Mengen der S. darstellen. Die S. ist sl. in W. u. krystallisiert aus demselben in langen, farblosen, durchsichtigen Nadeln vom F. 104°. Saures Kaliumsalz, $\text{OCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COOH}) \text{SO}_2 \text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sl. in W., weniger in A. Saures Calciumsalz, $(\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COOH}) \text{SO}_2)_2 \text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. In Wasser sl. Krystalle. Neutrales Calciumsalz, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{Ca} \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Sl. in W. Saures Magnesiumsalz, $(\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COOH}) \text{SO}_2)_2 \text{Mg} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Kleine, weisse Nadeln, sl. in W. Neutrales Magnesiumsalz, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{Mg}$. Außerordentlich ll. in W. Saures Bleisalz, $(\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COOH}) \text{SO}_2)_2 \text{Pb} \cdot 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Feine weisse Nadeln, ll. in W. unl. in A. Neutrales Bleisalz, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{Pb} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kurze, feine, weisse Nadeln. Sl. in W. Beim Erhitzen der S. über 145° giebt dieselbe W. ab u. bildet anscheinend ein Anhydrid, welches in Krystallen sublimiert, doch konnten grössere Mengen desselben nicht erhalten werden, da bei weiterem Erhitzen Zers. eintritt. Schmilzt man die S. mit 2 Mol. Resorcin unter Umrühren bei 110–115°, so erhält man das p-Methoxysulfofluoresceïn, $\text{OCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{O}$. Das durch Lösen in Natronlauge u. Fällen mit Salzs. gereinigt wird. Rotbraune körnige M., die sich in Alkalien mit schöner rotgrüner Fluoreszenz löst, in allen anderen Lösungsmitteln aber unl. ist. Das p-Methoxyresorcinsulfofluoresceïn wurde analog erhalten, konnte aber nicht rein dargestellt werden. Auch die entsprechende Phenolverb. konnte nicht rein erhalten werden. (Amer. Chem. J. 20. 288–98. April.)

POSNER.

Pietro Gucci, *Über das Propylphthalid und seine Spaltung durch Ätzalkalien*. Während bei der Einw. von Jodmethyl oder Jodäthyl auf ein Gemenge von Phthal-säureanhydrid u. Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur die Dialkylphthalide entstehen, erhält Vf. bei Verwendung von normalem Propyljodid ein Öl, flüchtig mit Wasserdämpfen, Kp_{760} . 243–247°, Kp_{755} . 293–297° unter Zers., welches aus einem Monoalkylderivat, dem Propylphthalid, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{OH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$, entspricht. Dies Propylphthalid ent-

steht schon bei der ersten Rk. u. nicht etwa erst durch Spaltung während der Dest. Vers., Propylen unter den Prodd. der Darstellungsrk. nachzuweisen, haben bisher keinen Erfolg. Beim Erhitzen zerfällt das Propylphthalid wahrscheinlich in Propylen und Phthalid, durch Schmelzen mit Ätzalkalien in Benzoës. u. Butyraldehyd, welcher alsbald zu Butters. weiter oxydiert wird. Das Propylphthalid ist den Verb., welche CLAMICIAN u. SILBER aus dem Sellerieöl dargestellt haben, ähnlich konstruiert und riecht auch, wie jene, nach Sellerieöl. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 7. 215 bis 222. 3/4. Siena. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.)

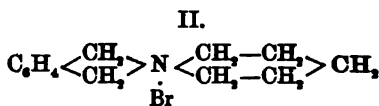
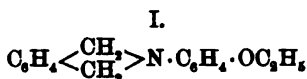
FROMM.

Br. Pawlewski, *Neue Methode der Acetylierung von Amidoverbindungen*. Die Thioessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$, hat sich als ein vortreffliches Mittel zur Acetylierung organischer Amidoverbb. erwiesen; die unter Entw. von H_2S eintretende Rk. verläuft fast momentan, die erhaltenen Prodd. sind sehr rein und bilden sich in nahezu theo-

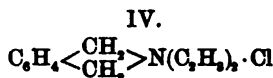
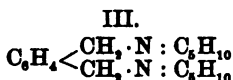
retischer Ausbeute. — Nach dem neuen Verf. wurden dargestellt: *Acetanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$; schm., zweimal aus A. umkrystallisiert, bei 115–116°. — *Nitro-m-acetanilid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COOCH_3$. Weiße Krystalle aus A., F. 154–156°; die älteren Angaben über diese Substanz sind ungenau. — *Methylacetanilid*, $C_6H_5 \cdot N(OH_2) \cdot COOCH_3$. Sehr lange, prismatische Säulen aus W. oder A., F. 102–104°. — *Symm. Acetylphenylhydraxin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot COCH_3$, zu dessen Darst. mittels Eg. mehrstündiges Kochen erforderlich ist, wird bei Anwendung von Thioessigsäure in ganz kurzer Zeit und völlig frei von harzigen Substanzen gewonnen. — *Diacetbenzidin*, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$, nach dem alten Verf. ebenfalls nur schwer erhältlich, bildet sich nach dem neuen momentan und in theoretischer Ausbeute; ebenso bequem gelingt die Darst. von *Acetanthraniisäure*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$ (Blättchen aus A., F. 184–186°), deren Bereitung bisher ebenfalls nicht leicht war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 661–63. 25/4. [März.] Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. Lemberg.)

STELZNER.

A. Partheil u. Th. Schumacher, *Einwirkung primärer, sekundärer u. tertiärer Basen auf o-Xylylenbromid*. Aus der Arbeit der Vff. ist zur Ergänzung des von SCHOLTZ kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 414; C. 98. I. 842; vergl. auch das nachstehende Ref.) über den gleichen Gegenstand Mitgeteilten Folgendes nachzutragen: *N-p-Phenetidylidihydroisindol* (I.), aus p-Phenetidin und o-Xylylenbromid in alkoh. Leg. bei 100°; atlasglänzende Blättchen; F. 204–205°; swl. in siedendem A. — Das



o-Xylylenpiperidoniumbromid (II.) wurde nach dem gleichen Verf. dargestellt; den F. des Au-Salzes fanden Vff. bei 118°, den des Pt-Salzes bei 227° unter Verkohlung; das $HgCl_2$ -Doppelsalz kryst. in Nadeln vom F. 185°. — Das *o-Xylylendipiperidyl* (III.), von SCHOLTZ durch Erhitzen von II. mit Piperidin auf 200° dargestellt, liefs sich schon durch Einw. wss. Piperidinlag. auf o-Xylylenbromid bei gewöhnlicher Temperatur bereiten; F. des Pt-Salzes 247–248° unter Schwärzung, des Au-Salzes 206 bis 209°, des Pikrates 227° unter Zers. — *o-Xylylendiäthylammoniumchlorid* (IV.). F. des Au-Salzes 118°. — Von tertiären Aminen reagierte das Dimethylanilin überhaupt

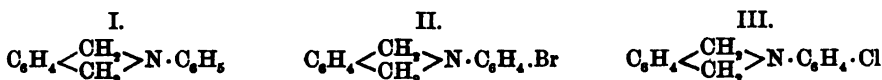


nicht mit dem Dibromid; Trimethylamin lieferte *o-Xylylenditrimethylammoniumbromid*, $C_6H_4 \cdot [OH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br]_2$, Prismen vom F. 207–208°. — Pt-Salz, $C_{14}H_{18}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4 + \frac{1}{2} H_2O$. Orangerote, dünne Nadeln, die bei 253° aufschäumen. — Au-Salz, gelbe Nadeln; F. 249–250°. — $HgCl_2$ -Doppelsalz, $C_{14}H_{18}N_2Cl_2 \cdot HgCl_2$, derbe Nadeln aus W.; F. 179–180°. — Erhitzte man das o-Xylylendibromid mit Triäthylamin in alkoh. Leg. im Rohr auf 100°, so entstand *o-Xylylendiäthylammoniumbromid*, $C_6H_4 [OH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot Br]_2$ (F. des in W. und A. fast unl. Pt-Salzes des zugehörigen Chlorids 237–238°), erwärmte man dagegen im Kölbchen nur bis zur Leg. des Bromids, so bildete sich das *Monotriäthylammoniumbromid*, $BrCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot Br$, dessen Au-Salz bei 115–116° schmilzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 591–94. 25/4. [19/3.] Bonn.)

STELZNER.

M. Scholtz, *Einfluss der Konstitution auf die Ringbildung*. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 414; C. 98. I. 842; vergl. auch vorstehendes Ref.) Die Einw. des Anilins auf o-Xylylendibromid führt auch unter den von LESSER (Ber.

Dtsch. chem. Ges. 17. 1825) gewählten Versuchsbedingungen — Kochen des Dibromids mit stark überschüssigem Anilin in alkoh. Lsg. — zum *N-Phenylidihydroisindol* (I.), deren F. bei raschem Erhitzen bei 170–171° gefunden wird, und welches mit der von LÄSSE für *Diphenyl-o-xylylendiamin*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, angesehenen Substanz identisch ist. — *m-Bromphenylidihydroisindol* (II.) aus *m*-Bromanilin und *o*-Xylylendibromid in $CHCl_3$. Nadeln aus A. oder Eg.; F. 112°; all. in Bzl., Aceton; wl. in Lg. — *p-Bromphenylidihydroisindol*, $C_{14}H_{11}NBr$, glänzende Nadeln aus Eg.;



F. 184°; wl. in A.; ll. in Bzl., Aceton. — *m-Chlorphenylidihydroisindol* (III.). Baumförmig gruppierte Nadeln aus A.; F. 101°; ll. in Aceton, Bzl., sd. Eg. — *p-Chlorphenylidihydroisindol*, $C_{14}H_{11}NCl$, glänzende Blättchen aus A., bez. sehr feine Nadeln aus Eg. oder Bzl. + Lg.; F. 170°. — *o*-Nitranilin u. Xylylendibromid reagieren in sd. $CHCl_3$ -Lsg. unter B. von *Di-o-nitrophenyl-o-xylylendiamin*, $C_6H_4 \cdot (CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, gelbe Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 211–212°; unl. in A. — Das *m-Nitrophenylidihydroisindol* (IV.) muß wegen der geringen Löslichkeit des *m*-Nitranilins in $CHCl_3$ in sd. alkoh. Lsg. dargestellt werden; orangerote, glänzende Nadeln aus Eg.; F. 177°; ll. in k. Aceton, Bzl.; fast unl. in A. — Ebenso wurde das *p-Nitrophenylidihydroisindol*, $C_{14}H_{11}N_2O_6$, gewonnen; gelbe Nadeln aus Eg.; wl. in Bzl., unl. in A. — *o*-Aminobenzoës. reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam mit dem Dibromid; beim Erwärmen der alkoh. Lsg. fällt jedoch die *o*-Xylylenbisaminobenzoë-



säure, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2$, alsbald krystallinisch aus. Kurze Prismen aus Acetessigester, die sich von 245° ab bräunen und bei 259–260° aufschäumen; wl. in A., unl. in W. — Ag-Salz, weißer, pulveriger Nd. — Cu-Salz, hellgrüne Flocken. — Ca- und Ba-Salz, weiße, krystallinische Pulver aus k. W. — Aus *m*-Amidobenzoës. und $C_6H_4(CH_2Br)_2$ bildet sich schon in der Kälte innerhalb weniger Minuten die *Dihydroisindolbenzoësäure* (*Carboxyphenylidihydroisindol*) (V.), Nadeln aus Lg.; F. 146–147°; unl. in W., A. — Die Alkalisalze sind wl. — Na-Salz, sehr lange Nadeln. — K-Salz, seidenglänzende Blättchen. — NH_4 -Salz, spinnwebartig verschlungene Nadeln. — Ba-Salz, mkr. glänzende Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 627–32. 25/4. [21/3.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

P. R. Moale, Zersetzung der *p*-Diazo-*o*-toluolsulfosäure mit absolutem Methylalkohol bei Gegenwart gewisser Substanzen. Trägt man *p*-Diazo-*o*-toluolsulfosäure in eine Lsg. von Natriummethylat in Methylalkohol ein, so entwickelt sich Stickstoff. Nach dem Eintragen der berechneten Menge Diazoverb., verdampft man zur Trocknis, behandelt den Rückstand mit Phosphorpentachlorid u. das entstandene Chlorid mit starkem Ammoniak. Man erhält so feine weiße Nadeln von *o*-Toluolsulfamid, (F. 154°); die Diazogruppe ist also in gewissem Umfange durch Wasserstoff ersetzt worden. Bei der gleichen Rk. mit Natriumäthylat konnte nichts isoliert werden. Dasselbe war der Fall bei der Zers. mit absolutem Äthylalkohol u. Kaliumhydrat. Setzt man die Diazoverb. zu einer Lsg. von Ammoniakgas in absolutem Methylalkohol, dampft nach beendeter Rk. ab und behandelt den Rückstand wie vorher erst mit Phosphorpentachlorid u. dann mit Ammoniak, so erhält man *p*-Toluidin-*o*-sulfamid, (F. 164°). An Stelle der Diazogruppe ist also die Amidogruppe getreten. Bei Ver-

wendung von Anilin anstatt des Ammoniaks konnte kein falsbares Prod. erhalten werden. (Amer. Chem. J. 20. 298—302. April.) **POSNER.**

Arthur Lachman, *Die Beziehung zwischen dreiwertigem und fünfwertigem Stickstoff*. Die Abhandlung bringt vorläufige Mitteilung über das Verhalten von Nitrosaminen gegen Salzsäure, Zinkäthyl und Hydroxylamin. Vf. hofft durch diese Unterss. festzustellen, wie weit die Theorien über den Übergang des Stickstoffs von einem zum anderen Zustand berechtigt sind. *Dimethyl-* u. *Diäthylnitrosamin* bilden Chlorhydrate, welche jedoch unbeständig sind, und wenn man in Diäthylnitrosamin Salzs. einleitet, so entweicht Nitrosylchlorid, und Diäthylamin bleibt zurück. Ebenso verhält sich Diphenylnitrosamin. Letzteres giebt in Benzollsg. mit Zinkäthyl ein Additionsprod., für das der Vf. die Formel I. aufstellt. Auch hier ist der fünfwertige Stickstoff instabil; die Verb. zers. sich leicht mit W. u. A. Aus Nitroodiphenylamin



und Hydroxylamin bildet sich wahrscheinlich das Additionsprod. II. Dasselbe läßt sich nicht isolieren, sondern zerfällt in Diphenylamin, W. und N_2O , welches letztere quantitativ bestimmt wurde. Es soll durch derartige Verss. zunächst festgestellt werden, unter welchen Umständen fünfwertiger Stickstoff stabil ist. (Amer. Chem. J. 20. 283—88. April. [Jan.] Eugene, Oregon. Chem. Lab. of University.) **POSNER.**

Eug. Bamberger, *Zur Kenntnis der Nitrosoalphyhydroxylamine*. Mit Rücksicht auf die Publikation von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 179; C. 98. II. 672) teilt Vf. die folgenden Verss. mit, die sich im wesentlichen mit den Prodd. der Zersetz. von *Nitrosoalphyhydroxylaminen* beschäftigen; das Resultat ist, daß Vf. an der bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1553; 28. 246; 29. 2412; C. 94. II. 206; 95. I. 645; 96. II. 1056) angenommenen Formel $R \cdot N(NO) \cdot OH$ festhält. — Das *Nitrosophenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot OH$, von welchem noch das Phenylhydrazinsalz, $C_6H_5N_2O_2 \cdot C_6H_5N_2$, (glänzende Blättchen; F. 109—110°; wl. in W., A.; zers. sich rasch) u. das Hydroxylaminsalz, $C_6H_5N_2O_2 \cdot NH_2O$, (atlasglänzende Blättchen; F. 120—121° unter Zers.) beschrieben werden, ist eine besonders in Ggw. saurer Agenzien, sehr unbeständige Subst. Beim Aufbewahren für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln tritt, unter Abspaltung von N_2O_2 und B. von *Diazobenzolnitrat*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_2$, neben *Nitrosobenzol*, $C_6H_5 \cdot NO$, bald heftige Zers. ein, die sich bis zur Explosion steigern kann; läßt man die Lsg. des Nitrosophenylhydroxylamins in Bzl., Toluol oder Ä. bei 0—5° stehen, so lassen sich, außer den bereits erwähnten, noch die folgenden Verbb. nachweisen: N , CO_2 , NO , $C_6H_5 \cdot OH$, *pp*-Dinitrodiphenylamin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, *o*-*p*-Dinitrodiphenylamin, *p*-Nitrodiphenylamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, und, in einigen Fällen, auch die Nitrosoverb. des letzteren. Die B. des *pp*-Dinitrodiphenylamins, die als Beispiel einer ohne äußeren Anstofs im Sinne der Gleichung:



verlaufenden Atomwanderung hervorzuheben ist, erfolgt so reichlich, daß dieser Zersetzungsprozeß eine bequeme Darstellungsmethode des erwähnten Körpers bedeutet. — Diazobenzolnitrat liefert bei der Selbstzers. unter Bzl. kein Dinitrodiphenylamin; da das Diazofumanitrat sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne wesentliche Ver-

änderung längere Zeit aufbewahren läßt, so führt Vf. das erwähnte Auftreten von N unter den Zersetzungsprodd. des $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot OH$ auf die Einw. von N_2O_5 auf NH_3 zurück. — Überläßt man das Nitrosophenylhydroxylamin dem Zerfall in äth. Leg., so werden nur äußerst geringe Mengen Diazobenzolnitrat erhalten. — Bei der Diazotierung des Nitrosophenylhydroxylamins mittels $NaNO_2$ -Leg. in Eg. oder mittels Amylnitrit in äther. Leg. bei 0° entstehen 80% der theoretischen Menge an Diazobenzolnitrat; mit Rücksicht hierauf ist bei der Darst. der Nitroverb. aus Phenylhydroxylamin nicht mehr, als 1 Mol. N_2O_5 in Anwendung zu bringen. — Bei der Reduktion des Nitrosophenylhydroxylamins mit Na-Amalgam in auf 0° abgekühlter alkal. Leg. entsteht *Isodiazobenzolnatrium* und weiterhin *Phenylhydrazin*; in gleicher Weise giebt das *Nitroso-p-tolylhydroxylamin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot OH$, ebenfalls lediglich Iso- und kein normales Diazotat. — $KMnO_4$ - oder $NaOCl$ -Leg. oxydieren das Nitrosophenylhydroxylamin bei 0° quantitativ zu Nitrosobenzol und $NaNO_2$, während die Esterifizierung, gleichgültig, ob dieselbe mit Diazomethan oder durch Umsetzung des Ag-, bezw. K-Salzes mit CH_3J ausgeführt wird, als Hauptprod. den *Isonitrosophenylhydroxylaminmethylläther*, $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot OCH_3$, vom



F. 37—38°, der durch seinen blumenartigen Geruch charakterisiert ist u. bereits in Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2412 (C. 96. II. 1056) beschrieben wurde, giebt; bei der Reduktion liefert dieser Ä.: in saurer Leg. (Zn-Staub + verd. Essigs.) *Benzoldiazoniumacetat*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_2H_3O_2$, mit Na-Amalgam in wss. alkoh. Fl., neben Spuren von norm. Diazotat, in reichlicher Menge Phenylhydrazin (jedoch kein asymm. Methylphenylhydrazin) und in neutraler Leg., am besten mit Al-Amalgam, *Diazobenzolmethylläther*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OCH_3$. Bei der Verseifung des Iso-Nitrosophenylhydroxylaminmethylläthers mit methylalkoh. KOH oder $AlCl_3$, wurde Nitrosophenylhydroxylamin zurückgebildet.

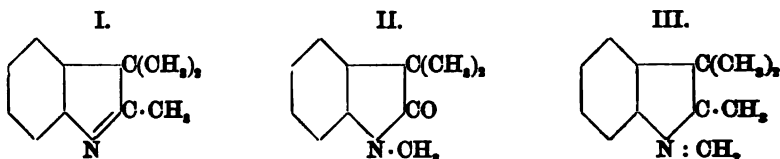
Die gleichen Rkk. wiederholen sich, nach Verss. von Stiegelmann (Dissertat., Straßburg 1896), beim *Nitroso-p-bromphenylhydroxylamin*, $C_6H_4Br \cdot N(NO) \cdot OH$. Glasglänzende Nadeln aus heuch. Leg.; F. 81—82°; neigt ebenfalls zu explosiver Zers. — K-Salz, $C_6H_4Br \cdot N_2O_2K$. Weiße Nadeln; zll. in W.; etwas l. in Methyl- u. Äthylalkohol. — Ag-Salz, $C_6H_4Br \cdot N_2O_2 \cdot Ag$. Weißer krystallinischer Nd.; entwickelt beim Kochen mit W. unter Dunkelfärbung Bromnitrosobenzolgeruch. — Bei der Methylierung entsteht ebenfalls ein Isoäther: *Iso-p-Bromphenylhydroxylaminmethylläther*, $C_6H_4Br \cdot N \cdot N \cdot OCH_3$. Glasglänzende Nadeln; F. 84,5—85,5°; wl. in k. W., Leg.,



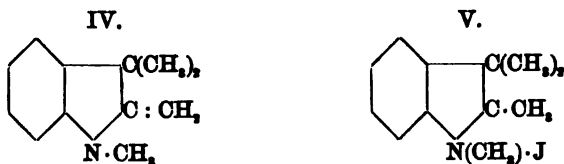
sonst ll., langsam flüchtig mit Wasserdampf; riecht schwach blumenartig; zeigt nicht die LIEBERMANN'sche Rk., wird von konz. Schwefels., ja selbst von sd. Chromsäuremischung, nicht angegriffen; bei der Reduktion in alkal. Leg. mit Na-Amalgam entstand, neben Spuren von Diazotat, *p-Bromphenylhydrazin*, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH_2$, bei der Anwendung von Al-Amalgam wurde der betäubend riechende, intensiv kuppelnde *p-Bromdiazobenzolmethylläther*, $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot OCH_3$, erhalten; die Verseifung des Iso-p-Bromphenylhydroxylaminmethylläthers führt ebenfalls zur Rückbildung des Nitrosohydroxylamins. — Ob O-Äther der gewöhnlichen Alphylnitrosamine, $R \cdot N(NO) \cdot OR'$, überhaupt erhältlich sind, ist zur Zeit noch eine offene Frage; die Darst. dieser Substanzen, welche durch Einw. von N_2O_5 auf O-Ä. der betr. Hydroxylamine möglich sein sollte, scheiterte an der Unmöglichkeit, die benötigten Alkylhydroxylamine rein zu erhalten (vgl. auch HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 179; C. 98. I. 672); immerhin scheint auf ihre Existenz hinzudeuten, daß sich bei der Bereitung der Iso-Ä. (s. o.) in der Leg. noch eine Subst. befand, die mit eisessigs. α -Naphtylamin eine intensive, beim Kochen in Rot übergehende, bläuliche Violett-

färbung zeigte, sich der Fl. jedoch weder durch Ä. , CHCl_3 , Bzl. etc., noch dem Abdampfdruckstand durch A. oder PAe. entziehen liefs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 574—89. 25/4. [14/3.] Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechn. Zürich.) STELZNER.

Karl Brunner, *Über die E. Fischer'sche aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base*. Die von E. FISCHER und STECHE (LIEBIG's Ann. 242. 353; C. 88. 39) aus methylierten Indolen, von CIAMICIAN u. ZATTI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1980; C. 89. II. 762) aus Indol selbst durch Einw. von CH_3J , sowie kürzlich von PLANCHER (Chem.-Ztg. 22. 37; C. 98. I. 463) durch Methylierung des bei der Einw. von ZnCl_2 auf das Methyl-i-propylketonphenylhydrazon entstehenden Trimethylindolenins (I) erhaltene Base $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ kann aus folgenden Gründen kein Trimethyl-dihydrochinolin sein: Bei der Oxydation liefert sie, nach CIAMICIAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2467; C. 94. I. 93), kein Chinolinderivat, sondern ein Trimethylindolinon, für welches Vf. (Monatshefte f. Chemie 17. 255; C. 96. II. 174) die Konstitutionsformel II.



mittels der Synthese aus dem Methylphenylhydrazon des Isobuttersäurealdehydes nachgewiesen hat. — Bei der Reduktion geht die Base $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ in keines der bekannten Trimethyltetrahydrochinoline über (E. FISCHER, J. MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2630; C. 90. II. 696). Lässt man, analog dem Verfahren von PLANCHER, durch Einwirkung von ZnCl_2 auf die alkoh. Lsg. des Methylphenylhydrazons des Methyl-i-propylketons einwirken, so wird eine Base erhalten, die ihrer Zus. nach und in den Eigenschaften ihrer Salze vollständig mit der FISCHER'schen übereinstimmt.



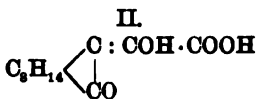
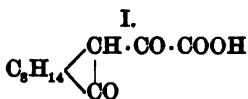
— Es dürfte demnach in der Base $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ ein Indolderivat der Formel III. oder IV. vorliegen, während das Jodhydrat $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NJ}$ als nach V. zusammengesetzt anzusehen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 612—15. 25/4. [26/3.] k. k. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel. Prag.) STELZNER.

J. Bertram u. E. Gildemeister, *Zur Rhodinolfrage*. Vff. wenden sich gegen die Vorwürfe von POLECK (S. 463) u. beweisen durch Anführung der einschlägigen Litteratur, daß die Bezeichnung „Geraniol“ für den flüssigen Hauptbestandteil des Rosenöls berechtigt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 749. 25/4. Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) HESSE.

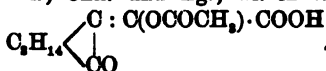
John Addyman Gardner u. George Bertram Cookburn, *Untersuchungen über die Terpene. II. Über die Oxydation des Fenchens*. (J. Chem. Soc. London 73. 275—80. April. — C. 98. I. 575.) BODLÄNDER.

J. Bishop Tingle, *Die Einwirkung von Äthylazalat auf Campher. III*. Die früher vom Vf. beschriebene Campheroxals. liefert ein Additionsprod. mit Hydroxylamin, ein Verhalten, welches sich aus der zuerst angenommenen Formel I. nicht

erklären läßt, sondern für die Formel II. spricht. Vf. stellt nun folgende Verss. an, um diese Frage weiter aufzuklären. Löst man Campheroxals. in 5 Mol. Essigsäureanhydrid, kocht 2 Stdn. am Rückflusskühler und giefst in Wasser, so erhält man beim Neutralisieren mit Natriumbicarbonat, je nach den nicht näher festzustellenden Reaktionsbedingungen, verschiedene Mengen dreier Körper. Der erste derselben, farblose, warzenförmig gruppierte Nadeln vom F. 242—242,5°, konnte nicht aufgeklärt



werden. Der zweite, farblose Nadeln (aus Lg.) vom F. 190°, unl. in einer Lsg. von Natriumbicarbonat, II. in Ä., stellt sehr wahrscheinlich ein Anhydrid dar, denn er bildet sich auch bei Einw. von Benzoylchlorid auf Campheroxals. Die dritte Verb., farblose Nadeln (aus Chlf.-Lg.-Gemisch) vom F. 133,5—134,5°, II. in Sodalsg., Ä., Bzl., Chlf. und Eg., wl. in Wasser, ist der Analyse nach *Acetylcampheroxalsäure*,



. Brom wirkt auf diese Verb. in der Kälte nur lang-

sam, in der Wärme unter reichlicher Bromwasserstoffentw. ein, doch liefs sich kein krystallisiertes Prod. isolieren. Läßt man auf Campheroxals. Bromdampf einwirken, so entsteht ein Öl, welches erst in Ä. gel. und dann mit Sodalsg. durchgeschüttelt wurde. Die letztere wurde dann angesäuert und ausgeäthert und der Ä. auf dem Wasserbade abgedampft. Das hinterbleibende Öl setzte nach einer Woche harte, krystallinische Warzen ab, welche bei 130° schmolzen, aber nicht umkrystallisiert werden konnten. Die Verb. besteht aus *Bromcampheroxalsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Br}$, ist jedoch mit Oxals. verunreinigt. Sie giebt ein farbloses, leicht zersetzliches Silbersalz und ein hellblaues Kupfersalz, welches sich aus W. umkrystallisieren läßt und bei 65° schmilzt. Bei der Reduktion einer absolut alkoh. Lsg. der S. mit Magnesiumamalgam wurde ein Körper in sechseitigen, anscheinend monoklinen Platten erhalten, welcher der Campheroxals. sehr ähnelte, aber bei 84—84,5°, anstatt bei 88° schmolz.

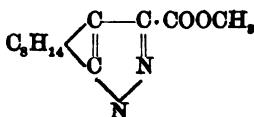
Bei Verss., die Einw. der Hitze, sowie von Bariumhydrat u. Benzoesäureanhydrid auf Campheroxals. zu studieren, wurden keine Resultate erhalten, während Benzoylchlorid ein Produkt ergab, welches mit der einen der mit Essigsäureanhydrid entstandenen Verbb. identisch war. Mit Phenylhydrazin wurde in absolut äth. Lsg. ein *Campheroxalsäurephenylhydrazon* erhalten. Kleine, farbl. Nadeln vom F. 214—215°, II. in A., wl. in Ä. und Lg., unl. in W.

Erhitzt man Campheroxals. 8 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr mit verd. Salzs. oder Schwefels. auf 135°, so erhält man eine Verb., welche sich aus Bzl. umkrystallisieren läßt, nachdem sie vorher durch Extraktion mit Lg. von unveränderter Campheroxals. befreit ist. Warzen von farblosen Nadeln, F. 92—93°, II. in Chlf., wl. in W., verd. Salzs. und Lg., II. in Ammoniak und Sodalsg. Die Analyse zeigt, daß eine *Verbindung* $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6$ vorliegt, die aus der Campheroxals. durch Addition von 2 Mol. H_2O entstanden ist, doch konnte ihre Konstitution nicht aufgeklärt werden.

Nachdem die krystallographischen Eigenschaften der Campheroxals. genau angegeben sind, werden noch folgende Ester und deren Umsetzungen beschrieben: *Äthylcampheroxalat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Man kocht 22,4 g Campheroxals. 6 Stdn. lang mit 120 ccm absol. A., welcher 5,52 g HCl gel. enthält, destilliert den A. ab, giefst in W., neutralisiert mit Natriumbicarbonat u. schüttelt mit Ä. Beim Verdampfen des letzteren hinterbleibt ein Öl, welches in der Kälte erstarrt. Aggregate von langen Nadeln aus Lg., F. 40,5°. Löst man den Ester in absolutem Ä. u. leitet trockenes Ammoniakgas ein, so fällt ein weißer Nd., der bei 225° schmilzt. Mit salzsaurem

Hydroxylamin und Natriumcarbonat entsteht in wss.-alkoh. Lsg. eine Verb. von F. 120—121°, deren Natur nicht aufgeklärt wurde. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht Acetylcampheroxals. (F. 133,5—134,5°), während mit Brom, Benzoylchlorid u. Benzoesäureanhydrid keine isolierbaren Prodd. erhalten wurden.

Methylcampheroxalat, $C_{18}H_{24}O_4$, wird erhalten, wenn man Campher (31,5 g) und Methylloxalat (17,7 g) mit Lg. (500 cem) und Natriumdraht (3,5 g) 3 Stdn. am Rückflußkühler kocht. Bequemer ist es, Campheroxals. mit Methylalkohol zu kochen, welcher ca. 4% HCl gel. enthält. Lange Nadeln vom F. 74,5—75° aus Lg., ll. in A. u. Ä. Mit Phenylhydrazin in Lg.-Lsg. giebt der Ester bei 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen *Methylcampheroxalatphenylhydrazon*, $C_{18}H_{24}N_2O_4$, weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 204—205°, unl. in Lg., swl. in Chlf., Bzl., Ä., ll. in A., Methylalkohol u. Essigester. Mischt man die Verb. mit Eg. u. dampft zur Trocknis ein, so erhält man *camphylphenylpyrazolcarbonsaures Methyl* nebenstehender Formel. Farbl. Nadeln aus Lg., F. 80,5—81,5°. Dasselbe giebt beim Verseifen mit Pottasche die zugehörige Säure von F. 193—194°.



Isoamylcampheroxalat. Nadel förmige Krystalle aus A. vom F. 98,5—99,5°, unl. in Bzl. und Lg., wl. in Chlf. und Ä., wird erhalten, wenn man Campher in Lg.-Lsg. mit Natriumdraht und Isoamylloxalat kocht. Letzterer läßt sich am einfachsten durch sechsstündiges Erhitzen von Isoamylalkohol und wasserfreier Oxals. erhalten und siedet bei 262°.

Schließlich wurde noch bei der Oxydation von Äthylcampheroxalatphenylhydrazon mittels Quecksilberoxyd in alkoh. Lsg. eine geringe Menge eines Körpers vom F. 112° erhalten. Zum Schlufs erwähnt der Vf. noch, daß beim Erhitzen des Hydroxylaminadditionsprod. der Campheroxals. mit Eg. und salzsaurem Hydroxylamin *Camphylisoxazol* entsteht, und teilt die physiologische Wirkung zweier Verbb. mit. (Amer. Chem. J. 20. 318—42. April. Chicago. Lewis Inst.)

POSNER.

Mineralogische und geologische Chemie.

T. L. Walker, *Bestimmung trikliner Mineralien durch Ätzfiguren*. Vf. ging davon aus, daß parallele Flächen, die zu derselben Krystallgestalt gehören, ähnliche Ätzfiguren geben müssen, während letztere auf zu verschiedenen Formen gehörigen Flächen von einander abweichen werden. Hierauf prüfte er in dieser Beziehung Vertreter des triklinen Systems, u. zwar solche der zentrosymmetrischen Gruppe mit krystallographisch äquivalenten Flächenpaaren u. solche der asymmetrischen Gruppe ohne diese oder mit bloß in der Einzahl entwickelten Flächen. Letztere Gruppe ist bis jetzt nur von künstlichen Salzen bekannt. Zur Unters. gelangten folgende Mineralien: Turmalin. Derselbe wies an einem Ende die Basis auf (0001). Durch Anschleifen wurde die Gegenfläche (000 $\bar{1}$) und durch Behandlung der erwärmten Platte mit rotglühendem Kaldisulfat und grob gepulvertem Flussspat wurden Ätzfiguren erzielt. Die erhaltenen Dreiecke waren auf (0001) scharfeckig, während deren Ecken auf (000 $\bar{1}$) durch je zwei Flächen abgestumpft wurden. Die Flächen (0001) u. (000 $\bar{1}$) sind also krystallographisch nicht äquivalent. Saures Strontiumreichtartrat gehört zur asymmetrischen Gruppe des triklinen Systems. Die Ätzfiguren wurden durch Aufdrücken von schwach angefeuchtetem Fließpapier auf die Spaltstücke parallel (001), resp. (00 $\bar{1}$) erhalten. Auf (001) zeigten sich annähernd gleichseitige Parallelogramme, während dieselben auf (00 $\bar{1}$) in charakteristischer Weise oft geradezu strichähnlich in die Länge gezogen waren. Aus diesen beiden Beispielen gewinnt Vf. die Überzeugung, daß seine oben angegebene Voraussetzung berechtigt

ist, er geht nun zur Unters. trikliner Mineralien über und bezeichnet die hierbei erhaltenen Ätzfiguren als identisch, wenn sie sich zur Deckung bringen lassen, als symmetrisch, wenn sie sich spiegelbildlich gleichen, und als different, wenn sie keinerlei Übereinstimmung aufweisen. Axinit wurde durch ein konz. heißes Gemisch von Schwefel- und Fluorwasserstoffs. geätzt. Es zeigten sich auf den Flächen (111) und (11̄1) symmetrische, dolchähnlich geformte Vertiefungen, so daß das Mineral der zentrosymmetrischen Gruppe gezählt werden muß. Cyanit wurde auf den Spaltflächen nach (100) in derselben Weise geätzt wie der Turmalin. Auf (100) sowohl wie auf (100) entstanden zugespitzte, symmetrische Formen, so daß auch dieses Mineral der zentrosymmetrischen Gruppe zugerechnet werden muß. Kupfervitriol oder Chalcantit wurde in künstlichen Krystallen geätzt, da die natürlichen schlecht entw. sind. Die Ätzung wurde durch Erhöhung der Temperatur der gesättigten Lsg., in der sich die Krystalle befanden, bewirkt. Da sich auf den Flächen des Hemiprismas (110), bezw. (110) symmetrische, vielgestaltige Ätzfiguren bilden, gehört auch der Kupfervitriol zur zentrosymmetrischen Gruppe. Rhodonit wurde mit warmer Schwefel- und Fluorwasserstoffs. geätzt. Auch hier entstanden [augenscheinlich auf (001), bezw. (001̄)] symmetrische Ätzfiguren, die das Mineral der zentrosymmetrischen Gruppe zuweisen. Albit (auf Spaltstücken nach (001) ein Auslöschungswinkel von $+4^{\circ}54'$) wurde 30 Sekunden mit gleichen Teilen von Schwefel- u. Fluorwasserstoffs. geätzt. Es entstanden auf (001), bezw. (001̄) ziemlich verschieden gestaltete Ätzfiguren, die einander ebenfalls wieder symmetrisch sind. Bildete sich eine Ätzfigur gerade auf der Zwillingsebene, so entwickelte sie sich symmetrisch zu beiden Seiten derselben, so daß sie einer auf der Basis eines monoklinen Krystalles zu erwartenden glich. Es wird hierdurch bewiesen, daß durch die Verzwillingung die Symmetrie eines Krystalles erhöht wird. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 5. 176—85.) HAZARD.

Edgar F. Smith, Einwirkung von Chlorschwefel auf Mineralien. Erhitzt man feinverteilten Arsenopyrit mit Chlorschwefel, nachdem die erste Rk. vorüber ist, 9 Stdn. bis gegen 130° , so erhält man beim Erkalten olivgrüne Platten, welche sich als Eisenchlorid erwiesen. Eine quantitative Bestimmung derselben mit Zinnchlorür zeigte, daß im Arsenopyrit 32,6% des Eisens als Ferriverb. vorhanden ist, was mit früheren Unterss. übereinstimmt. Bei der Einw. des Chlorschwefels auf andere Mineralien wurde jedoch auch dann Eisenchlorid erhalten, wenn dieselben keine Ferriverb. enthielten, wie z. B. beim Markasit. Dies zeigt, daß der Chlorschwefel auch oxydierend wirkt. Aus anderen Mineralien wurden auch Antimon, Zink, Blei u. a. mittels Chlorschwefel als Chloride gel., und scheint dieses Reagens als Lösungsmittel brauchbar zu sein, wenn keine Schwefelbestimmung notwendig ist. Aus vielen Mineralien wurden schön krystallisierte Verb. erhalten, die noch weiter untersucht werden sollen. Verb. der Metallhaloide mit Chlorschwefel werden nicht gebildet. Am heftigsten und vollkommensten werden die Sulfide der Nichtmetalle zersetzt. (Journ. Am. Soc. 20. 289—93. April. [7/3.] Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) POSNER.

A. Lacroix, Der Polyolith Thomson's. Dieses Mineral sollte angeblich bei Hoboken (New-Jersey) in Magnetierzlagern auftreten, wurde aber bereits durch eine Bemerkung DANA's (System of Mineralogy, 1893, S. 1045), nach welcher Magnetit an jener Stelle überhaupt nicht vorkommt, hinsichtlich seines natürlichen Vorkommens sehr fraglich. Vf. untersuchte die M. u. erkannte sie u. Mikr. als Hüttenprod., welches aus braunem Glase mit eingesprengten Partikeln von Fayalit und Magnetit bestand. (Bull. Soc. franç. Minéral. 20. 308—9. 31/3.) HAZARD.

A. Lacroix, Lawsonit aus Corsika und Neucaledonien. Das Mineral nimmt genau so, wie es bereits von anderen Orten (Z. Krystall. 25. 531; C. 96. I. 1016; Z. Krystall. 28. 553; C. 96. II. 1115) festgestellt wurde, auch in den oben namhaft

gemachten Ländern an der Zns. des Saussuritglaukophangabbros Teil und ist mit teilweise oder fast vollständig in Glaukophan u. Aktinolith umgewandeltem Diallag stellenweise außerdem mit Albit, Anorthit, Chlorit u. Epidot vergesellschaftet. Auch hinsichtlich seines optischen Verhaltens ist über den zumeist in Gestalt länglicher Rechtecke auftretenden Lawsonit neues nicht zu berichten. (Bull. Soc. franç. Minéral. 20. 309—12. 31/3.) HAZARD.

G. Friedel, *Das Wasser der Zeolithe* (vergl. C. 96. II. 53; C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 948—51 und 1006—9). Vf. sucht auf thermodynamischem Wege den exakten Beweis zu liefern, daß im Analcim das ganze W. mechanisch eingeschlossen, nicht chemisch gebunden ist, und gelangt zu folgenden Ergebnissen: Wenn das Mineral nahezu entwässert ist, so ist das noch vorhandene W. weder gebunden, noch physikalisch kondensiert, es verhält sich vollkommen wie der W.-Dampf der umgebenden Luft. Nimmt die Wassermenge im Mineral zu, so setzt dieser aufgenommene Wasserdampf einen Teil seiner inneren Energie in Wärme um. Es entsteht mit dem Silikat eine Verb. oder eine physikalische Kondensation. Dieser Prozeß besitzt aber in einem gewissen Wasserquantum sein Maximum, wird über dasselbe hinaus Wasser aufgenommen, so verliert es nichts mehr von seiner inneren Energie. Es findet alsdann keinerlei chemischer oder physikalischer Prozeß mehr statt. (Bull. Soc. franç. Minéral. 21. 5—21. 16/3.) HAZARD.

A. Lacroix, *Zersetzungsprodukte des Pyrits und Markasits im Pariser Becken, auf Naxos und von Susaki bei Korinth*. Die Umwandlung der beiden in verschiedenen wesentlich aus Schreibkreide, sandigen Thonen, Thonen, Mergeln und Braunkohlen bestehenden Etagen der Kreideformation u. des Tertiärs des Pariser Beckens nierenförmige Aggregate oder Kügelchen bildenden Modifikationen des Eisendisulfures bringt Vf. in der unten angegebenen Weise tabellariach zur Anschauung. Alle diese Neubildungsminerale, welche sämtlich auf Naxos und am östlichen Eingange des Kanals von Korinth wiederkehren, wurden einer kristallographisch-optischen Untersuchung unterworfen, deren Resultate im Original nachgelesen werden mögen:

Primäre Umwandlungsprodd. durch Oxydation des Kiesel { Eisenvitriol
Schwefelsäure.

Sekundäre Umwandlungsprodd.	{	Durch Einw. von $\left\{ \begin{array}{l} \alpha. \text{ Kalkstein} = \text{Gips.} \\ \beta. \text{ Thon} = \text{Aluminat (Websterit)} \\ \quad (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}). \end{array} \right.$
		Durch Einw. von $\left\{ \begin{array}{l} \alpha. \text{ Kalkstein} = \text{Gips, Eisenspat.} \\ \beta. \text{ Thon} = \text{Haarsalz} \\ \quad [\text{FeSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]. \end{array} \right.$
		Durch Oxydation des Eisenvitriols = Copiapit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$).
		Durch Einw. des Copiapits auf Kalkstein = Gips, Apatelit ($4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

(Bull. Soc. franç. Minéral. 20. 288—308. 31/3.)

HAZARD.

A. Lacroix, *Kontaktmetamorphisches Steinsalz*. In den französischen Pyrenäen, und zwar im Bereiche der durch ihre Kontaktwirkungen auf die umgebenden Kalksteine bekannten Lherzolithe u. Ophite, erweist sich auch das in 205—284 m Tief erbohrte Steinsalz beeinflusst. Vf. beweist das damit, daß sich auf frischen Bruchflächen des grobkristallinen, weiß oder bunt gefärbten, äußerst reinen Steinsalzes

nach dem Ätzen mit W. Anhydrit, Calcit u. Phlogopit, sowie mikroskopisch kleine Rutile u. Turmaline, die insgesamt durchaus unregelmäßig kontouriert sind, nachweisen lassen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 21. 29—30. 16/3.) HAZARD.

Giuseppe Vigo, *Über einige Ganggesteine des Scalvethals*. Die Ganggesteine sind jünger als die obere Trias oder wenigstens gleichalterig mit ihr und gehören nach den petrographischen Studien des Vf.'s zur Gruppe der dioritischen Porphyre. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 7. I. 172—76. Pavia. Mineralog. Kabinett der Universität.) FROMM.

R. W. Schäfer, *Der basische Gesteinszug von Irea im Gebiet des Mastallone-thales*. Zur Unters. gelangten folgende Gesteine: 1. Norite von gleichmäßiger Korngröße, bestehend aus weißem, glasglänzendem Plagioklas (einem basischen, dem Bytownit nahestehenden Labradorit mit D. 2,71), Bronzit, Hornblende und untergeordnetem Biotit, sowie Diallag. Der Labrador weist Neubildung von Zoisit auf, der Bronzit geht randlich in Bastit über. Accessorisch finden sich Magnetit, Magnetkies u. Spinell. Gemeiner Granat ist im nördlichen Teile des Gesteinszuges stellenweise ein wesentlicher Gemengteil, fehlt aber im Süden. Durch Anreicherung der Hornblende und Zurücktreten des Bronzits werden die Norite ganz allmählich zu Dioriten. Durch Dynamometamorphose haben sich in den Noriten Zonen herausgebildet, welche Gneissen und krystallinen Schiefen außerordentlich ähneln. — 2. Diorite sind als Bronzidiorite, Hornblendedorite u. Biotidiorite entwickelt. Die ausschließlich aus Plagioklas und braungrüner Hornblende bestehenden Hornblendedorite weisen den Noriten entsprechend Quetachzonen auf, die vielfach als Amphibolite angesprochen worden sind. Die Biotidiorite zwischen Sabbia und Barattina führen noch viel rhombischen Pyroxen u. Hornblende. In ihnen sind auf die Apatite die Magnetite u. darauf die Biotite gefolgt. Weiterhin schieden sich nahezu gleichzeitig Bronzit und Hornblende und endlich Plagioklaskrystalle ab. — 3. Bronzitgabbros heben sich von den Noriten und Dioriten durch das starke Vorherrschen des Diallags neben Plagioklas und Bronzit ab. Sie führen im Rimellathal bis faustgroße, rotbraune Granatkugeln und enthalten dort auch Gänge von Valbellit (vom Valbellathal) und reinem Diallagfels. — 4. Aus der Reihe der Peridotite sind Harzburgite entwickelt, welche bei mittlerem Korn aus Olivin, vereinzelt Bronzitkrystallen u. accessorischen Körnchen von braungrünem oder grünem Spinell, sowie Magnetit bestehen. — 5. Ganggesteine stellen sich als Spaltungsprodd. der großen Magmen dar, sind entweder basisch und dunkel oder sauer und hell und besitzen entweder scharfe Salbänder oder sind mit dem Nebengestein innig verlötet oder haben endlich als bloße Schlieren des Magmas zu gelten. Sie besitzen dieselben Gemengteile wie die oben erwähnten Gesteine, und zwar bestehen die halfarbigten nahezu ausschließlich aus Labrador, während in den dunklen Bronzit, Diallag, Olivin und Hornblende die Hauptrolle spielen, zu denen accessorisch Magnetkies, Magnetit, grüne Spinelle, Apatit, sowie Labradorreste kommen. — 6. Die Dioritaplite sind hellfarbig, panidiomorph, häufig geschiefert und bestehen aus saurem Plagioklas (Albit) und farblosem Quarz. Sie sind vorzugsweise an die Hornblendedorite geknüpft und führten lokal Turmalin, sowie Granat. — Der ganze Gesteinszug verdankt einem einheitlichen Magma seine Entstehung, welches sich während der Eruption spaltete und als letztes Spaltungsprodukt die Ganggesteine lieferte. Über das Alter spricht sich Vf. nicht bestimmt aus, führt aber Gründe für ein verhältnismäßig sehr jungdliches an. (TSCHERMAK's Mitt. 17. 495—517. Heidelberg.) HAZARD.

A. Sigmund, *Die Basalte der Steiermark*. (Vergl. TSCHERMAK's Mitt. 15. 361 bis 384; 16. 337—59.; C. 97. I. 120) 4. Der Magmabasalt u. basaltische Tuff bei Fürstenfeld führt in der aus Magmaresten, Augitkryställchen, Olivinkörnern

und Magnetit bestehenden Grundm. porphyrische Augite und Olivine u. hatte nach R. v. ZEYNEK die unter 1. angegebene Zus. — 5. Der Feldspatbasalt bei Weitendorf hat eine Grundm., die aus spärlichen Magmaresten und überwiegenden Plagioklasleisten besteht, darin sind Augit-, Olivin- u. Plagioklaskrystalle porphyrisch ausgeschieden, während sich von Erzen Titaneisen und Magnetit finden. Die Plagioklasse der Grundm. sind basischer Labrador, während die Einsprenglinge im Inneren aus Bytownit bestehen und nach der Peripherie hin immer saurer werden. Nach UNTCHJ (Mitt. d. nat. Vereins für Steiermark 1872. 48) hat der Basalt die unter 2. angegebene Zusammensetzung.

	H ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Mn	Al ₂ O ₃
1.	1,83	46,76	Sp.	5,33	5,62	Sp.	17,93
2.	3,61	54,08	1,44	11,62	4,18	—	16,39

	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	P ₂ O ₅	Summe
1.	8,24	7,31	3,53	2,20	1,33	—	100,08
2.	4,91	Sp.	1,96	2,31	—	Sp.	100,50.

(TSCHERMAK's Mitt. 17. 526—43. Wien.)

HABARD.

A. Osann u. C. Hlawatsch, *Über einige Gesteine aus der Gegend von Predazzo*. Blöcke eines Gesteins aus dem Vièzzenathal gehören zur Gruppe der *Nephelinsyenitporphyre*, nehmen aber durch den hohen, wohl durch den Granat bestimmten CaO-Gehalt eine Sonderstellung ein. An Einsprenglingen sind vorhanden: Orthoklas (jünger als die triklinen Feldspäte), reichlicher Mikroklin, Plagioklas (vorwiegend Oligoklas, aber auch von innen nach außen in den Krystallen Labrador bis Albit; alle Feldspäte beherbergen Nephelin und Sodalith, die also älter sind), Pyroxen (stets von einem Hornblendemantel umgeben), Hornblende (ein Übergangsglied zum Arfvedsonit, Ältere Ausscheidungen von nur geringen Dimensionen sind: Glimmer, Granat, Erz (Magnetit), Titanit, Apatit. Die feinkörnige, holokrystalline Grundmasse besteht aus Feldspäten, Nephelin u. Mineralien der Sodalithgruppe. Als sekundäre Prodd. sind zu nennen: Muskovit, Chlorit, Zeolithe. Zus. bei D. 2,578:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO
57,20	Spur	20,04	2,90	1,20	Spur	0,40	3,19

Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	SO ₂	Summe
7,85	4,12	2,20	0,22	0,10	Spur	99,42.

(TSCHERMAK's Mitt. 17. 556—66.)

HABARD.

F. Becker, *Das goldhaltige Konglomerat von Transvaal*. Das Goldkonglomerat von Witwatersrand bildet die reichste überhaupt bekannt gewordene Goldlagerstätte, hat doch der in Abbau genommene Streifen von wenigen (englischen) Meilen Breite und über 30 Meilen Länge seit 1887 eine Milliarde Gold geliefert, mit der nach sorgfältiger Schätzung erst $\frac{1}{15}$ des gesamten zugängigen Vorrats erschöpft ist. Die Meinungen über die Entstehung der Lagerstätte gehen sehr auseinander, Vf. berichtet über dieselbe Folgendes: Der Norden von Transvaal wird von Schieferen silurischen Alters (?) eingenommen, auf deren Gängen in vorgeschichtlichen Zeiten ein allem Anschein nach lebhafter Bergbau umging. Die goldführenden Konglomerate gehören der unteren Capformation an u. sind entweder zum Devon oder zum unteren Carbon zu rechnen. Die Konglomeratkiesel stecken in einem aus Sand, Pyrit und anderen Mineralien bestehenden Cement, welches durch sekundäre Kiesel. verfestigt wird. In den Kiesel. wurden Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz und andere Sulfarete nachge-

wiesen, auch Gold wurde mit Sicherheit konstatiert. Die Hauptm. des Goldes und des Pyrits ist im Cement enthalten, dabei tritt letzterer sowohl abgerollt wie in Krystallen auf, und ebenso besitzt das Gold zum Teil Krystallform, überwiegend aber bildet es Blättchen, die sich den umliegenden Körnchen anschmiegen. Das Konglomerat, auf dessen zahlreiche unwesentliche Bestandteile hier nicht weiter eingegangen werden soll, muß in seiner Gesamtheit als Quarzit von wechselnd grober Beschaffenheit bezeichnet werden. Über die Herkunft des Goldes sind einander sehr widersprechende Theorien aufgestellt worden. Vf. wägt deren Begründung sorgfältig ab und kommt zu dem Schlufs, dafs wir eine vom Meere in paläozoischen Zeiten gebildete Ablagerung vor uns haben. In jenen Zeiten bildete der Witwatersrand die Küstenregion eines von starken Strömungen bewegten weiten Ozeans, dem durch die Denudation fein zerteiltes Gold in grossen Mengen zugeführt wurde, während das Konglomerat zur Ablagerung gelangte. Später wurde letzteres gehoben und von Gängen durchtrümmert, die natürlich auf die Goldverteilung keinerlei Einflufs ausüben, der Sandstein wandelte sich in Quarzit um, und eine teilweise Neukrystallisation des Goldes und des Pyrits trat ein. Mit Hilfe dieser Theorie sind nach Vf. alle Eigentümlichkeiten der Goldlager des Transvaal zu erklären, auch bieten diejenigen längs der pacifischen Küsten, obgleich sie nicht so reich sind, doch ein völlig entsprechendes Beispiel, während für eine etwaige Imprägnation von Sand oder Kies sich anderwärts kein Analogon auffinden läfst. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 5. 193—208.) HAZARD.

A. Lacroix, *Die Mineralien und Gesteine der Diamantlagerstätten von Monastery (Oranjerfreistaat) und des Griqualandes*. Das aus Monastery im Oranjerfreistaat 40 km südlich von Winburg, und zwar aus einem diamantführenden Trichter herrührende Ganggestein ähnelt in allen Stücken dem Blue Ground-Conglomerat des Griqualandes. Unter den losen Mineralien finden sich Pyrop, Diopsid, Titaneisen, Zirkon, Biotit, Apophyllit, Olivin, Enstatit, Magnetit u. Bronzit. Die damit vergesellschafteten Gesteinsbruchstücke bestehen aus Labrador u. Diabas; ganz wie solche aus Kimberley, sowie aus Kimberlit und Peridotit. Der Kimberlit ist ein typisches Eruptivgestein, welches aus deutlichen Krystallausscheidungen von Olivin, Pyrop, Enstatit, Diopsid, Ilmenit, Biotit, Perowskit, Chromit, Magnetit u. Nephelin in einer serpentinisirten (?) Glasgrundm. besteht. Diamant konnte zwar in den aus Monastery herrührenden Stücken nicht nachgewiesen werden, fand sich aber in einem von Du Tor's Pan im Griqualande stammenden Brocken zweifellos eingewachsen. Das von den bekanntesten Lagerstätten Bultfontein, Kimberley und besonders Du Tor's Pan vorliegende Olivingestein steht dem Harzburgit nahe und stellt ein grobkörniges Gemenge von Enstatit, Olivin, Pyrop, Biotit und wenig Chromdiopsid dar. Dazu gesellen sich in manchen Stücken Quarzeinschlüsse. Nach des Vf.'s Ansicht kommt der Diamant zwar sowohl im Kimberlit wie im Harzburgit, welche beiden Gesteine übrigens demselben Magma entstammen mögen, vor, als sein Hauptmuttergestein aber dürfte zweifellos der Harzburgit zu betrachten sein. (Bull. Soc. franç. Minéral. 21. 21—29. 16/3.) HAZARD.

C. Rust, *Mineralwasser der Quelle „Marxis“ in Plongeon bei Genf*. Das W. stellt ein angenehm schmeckendes, gutes Tafelgetränk dar und könnte medizinisch ähnlich wie das an mineralischen Bestandteilen u. Kohlens. ärmere der Cachet d'Evian-Quelle verwendet werden. Seine Temperatur war 9,15° C. bei 20,5° der Luft. D. 1,000 223. 1000 ccm³ enthalten:

N	O	CO ₂	SO ₂	P ₂ O ₅	N ₂ O ₅
0,01327	0,00658	0,33685	0,03376	0,00019	Spuren
Cl	K ₂ O	Na ₂ O	NH ₃	MgO	CaO
0,00939	0,00583	0,00879	Spuren	0,02638	0,18310

Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Org. Subst.	Summe
0,00103	Spuren	0,01308	Spuren	0,63825 g.
(Arch. Sc. phys. Genève [4] 5. 162—65.)				HAZARD.

C. J. S. Makin, *Über die Zusammensetzung des atlantischen Ozeans*. Während einer Reise vom Cap der guten Hoffnung nach England wurden täglich Proben des Seewassers entnommen u. der Chlorgehalt wurde täglich bestimmt. Durch Multiplikation mit 1,8058 wurde aus dem Chlorgehalt der Trockenrückstand berechnet. Der Gesamtrückstand variierte von 34,51—37,39 mit einem Mittelwert von 36,31 g in 1000 g W. Die einzelnen Proben wurden vereinigt. Die Analyse ergab D²⁵ 1,0275 u. einen Salzgehalt in 1000 g von 27,059 NaCl, 0,766 KCl, 3,666 MgCl₂, 2,296 MgSO₄, 1,406 CaSO₄, 0,029 MgBr₂, 0,033 CaCO₃, 964,745 W. (Chem. News 77. 155—56. 171—72. 7/4. 15/4.)

BODLÄNDER.

H. Weinschenk, *Über einen neuen Bestandteil einiger Meteoriten*. Vf. fand in dem Mesosiderit von Vaca Muerta, Sierra de Chaco, eine eukritähnlich aussehende Ausscheidung, die etwa mit den grobkörnigen Partien von Stannern übereinstimmt. Dünnschliffe zeigten eine prachtvolle, ophitische Struktur: breite Tafeln eines basischen Plagioklasses setzen scharf durch ein augitähnliches Mineral, welches wie zerschnitten aussieht u. im übrigen Meteoriten durch Olivin ersetzt ist. Farbe u. Lichtbrechung erinnern sehr an einen Augit, dagegen ist die Doppelbrechung etwas niedriger. Die genaue optische Unters. läßt kein Identifizieren mit einem Augit zu u. ergibt, daß das Mineral scheinbar optisch einaxig ist, in Wahrheit aber monoklin oder vielleicht auch triklin krystallisiert. Von HCl wird es nicht angegriffen, durch oxydierendes Erhitzen färbt es sich rasch braun u. schmilzt leicht zu schwarzer, undurchsichtiger Schlacke. Mikrochemisch liefs sich neben Kieseis. nur Eisen und Magnesia nachweisen. Material zu einer vollständigen Analyse konnte Vf. nicht erhalten, er weist aber darauf hin, daß das Mineral in vielen anderen Meteoriten, namentlich in den Enkriten selbst, vorhanden ist. (TSCHERMAK's Mitt. 17. 567—68. München.) HAZARD.

Bibliographie.

- Graetz, L., Die Elektrizität und ihre Anwendungen zur Beleuchtung, Kraftübertragung, Energieverteilung, Metallurgie, Telegraphie und Telephonie. 7., vielfach umgearbeitete und vermehrte Auflage. Stuttgart 1898. 8. mit zahlreichen Abbildungen. Mark 7.
- Helm, G., Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwicklung. Leipzig 1896. gr. 8. XII u. 73 SS. m. Holzschnitten. Mark 8,60.
- Lassar-Cohn, Praxis der Harnanalyse. Anleitung zur chemischen Untersuchung des Harns, nebst Analyse des Mageninhalts. 2. Auflage. Hamburg 1898. gr. 8. IV u. 40 SS. Mark 1.
- Lugol, P., Traité élémentaire de Chimie. (Chimie inorganique; Chimie organique; notions d'Analyse chimique.) 2. édition, revue et corrigée. Paris 1897. 8. XI et 706 pg. av. 247 figures.
- Mez, C., Mikroskopische Wasseranalyse. Anleitung zur Untersuchung des Wassers, mit besonderer Berücksichtigung von Trink- und Abwasser. Berlin 1898. gr. 8. XVII u. 631 SS. m. 8 Tafeln u. Abbildungen. Mark 20.
- Rudolphi, M., Allgemeine und physikalische Chemie. Leipzig 1898. 12. 193 SS. m. 22 Holzschnitten. Leinenband. Mark 0,80.
- Scheel, K., Das Fernthermometer. Halle 1898. 8. Mark 1.
- Schmidt, E., Ausführliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie. 4., vermehrte Auflage. (2 Bände.) Band I: Anorganische Chemie. Braunschweig 1898. gr. 8. XXIV u. 1143 SS. m. 1 Spektraltafel u. 172 Holzschnitten. Mark 20.

Chemisches Central-Blatt.

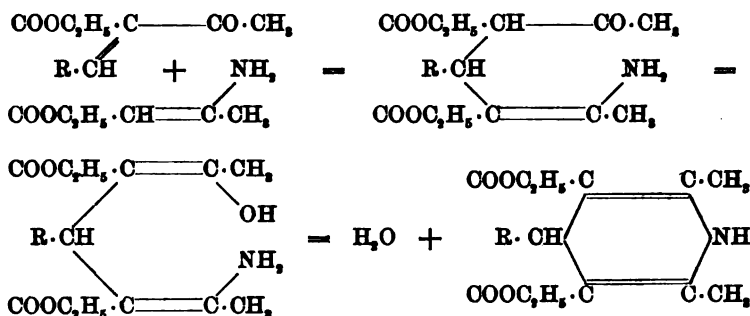
1898 Band I.

Nr. 21.

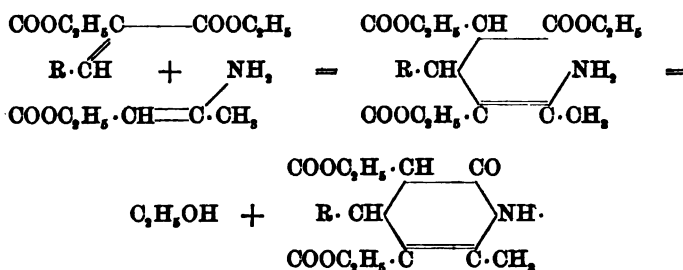
25. Mai.

Organische Chemie.

E. Knoevenagel und A. Fries, Synthesen in der Pyridinreihe (1. Mitteilung.)
Über eine Erweiterung der Hantzsch'schen Dihydropyridinsynthese. In einer früheren Arbeit hat E. KNOEVENAGEL die Ansicht, daß die HANTZSCH'sche Dihydropyridinsynthese auf Kondensation zwischen β -Amidokrotonsäureester und Alkylidenacetessigester beruhe, durch neue Versuche gestützt:



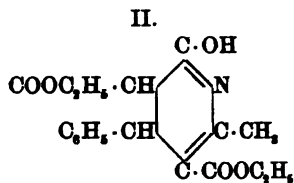
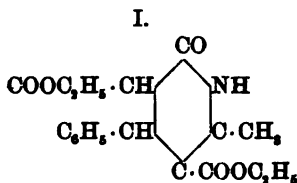
Ähnliche Anlagerungs- u. Ringschließungen sind von KNOEVENAGEL bei den 1.5-Diketonen u. d-Ketonsäureestern beobachtet worden. Es lag nahe, zu versuchen, ob auch Alkylidenmalons- und β -Amidokrotonsäureester solcher Anlagerung u. Ringschließung, in diesem Falle unter Abspaltung von A., fähig wären:



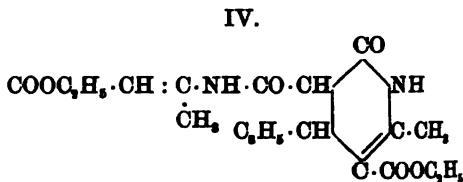
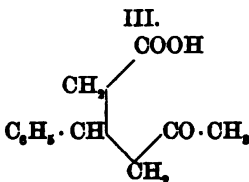
Der in der Benzaldehydreihe angestellte Vers. hat diese Annahme bestätigt. — Werden gleiche Moleküle Benzalmalonsäureester und β -Amidokrotonsäureester unter 40 mm Druck im Ölbad erst auf 130° u. dann auf 150° erhitzt, so entsteht eine Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, Krystalle aus A. F. 149,5—150°, welche als γ -Phenyldihydro- α -picolin- β - β_1 -dicarbonsäureester I oder γ -Phenyl- α_1 -oxydihydro- α -picolin- β - β_1 -dicarbonsäureester (II.) angesprochen wird.

Die neue Verb. ist fast unl. in Ä. Lg., wl. in Aceton, l. in Bzl., A. u. Eg., all. in Chlf. und wird durch Erhitzen mit konz. HCl in die bereits bekannte β -Phenyl-II. 1.

γ-acetylbuttersäure (III.) übergeführt, eine Spaltung, die als Beweis der unter I. u. II. gegebenen Konstitutionsformeln aufgefaßt wird. Steigert man bei der oben erwähnten Synthese die Temperatur auf 150—170°, so entsteht eine andere Verb. in Kry-

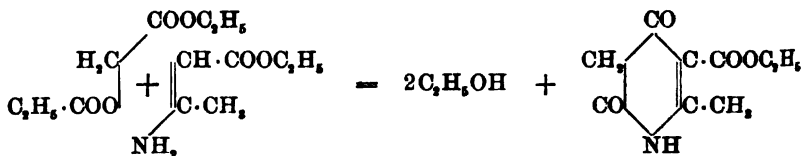


stallen aus A., F. 179—180°, welche auch aus 1 Mol. der Verb. I. oder II. durch Erhitzen mit 1 Mol. *β*-Amidokrotonsäureester entsteht, und der wohl die Formel IV. zukommen dürfte. Auch die Verb. IV. wird durch konz. HCl zu *β*-Phenyl-*γ*-acetylbutters. III. aufgespalten. Neben der Verb. entstehen bei 150—170° noch die Verbh. C₉H₁₁O₄N, F. 206—206,5°, u. C₁₀H₁₁O₄N, F. 262—263°, welche, wie sich aus der

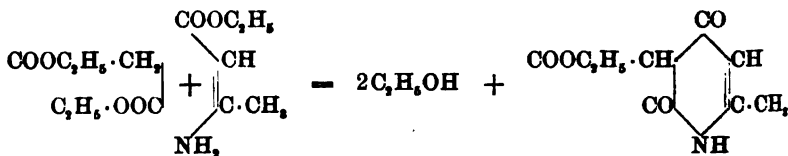


folgenden Mitteilung ergibt, ihre Entstehung der Einw. von *β*-Amidokrotonsäureester auf Malonsäureester verdanken; der Benzylidenmalonsäureester muß also während der Rk. zum Teil in Benzaldehyd u. Malonsäureester zerfallen sein. Vff. werden die Untersuch. nach verschiedenen Richtungen hin weiter fortsetzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 81. 761—67. 25/4. [7/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

E. Knoevenagel und A. Fries, Synthesen in der Pyridinreihe. (2. Mitteilung.)
Über die Einwirkung von Malonester auf *β*-Amidokrotonester. Malonsäureester und *β*-Amidokrotonsäureester reagieren mit einander in zweierlei Weise unter B. der in der vorhergehenden Abhandlung erwähnten Ringkörper; nämlich entweder in gleichen Molekülen unter Abspaltung von 2C₂H₅OH oder 1 Mol. Malonsäureester mit 2 Mol. Amidokrotonsäureester unter Abspaltung von 3C₂H₅OH + NH₃. Werden gleiche Moleküle beider Ester mit 1 Mol. Natriumalkoholat im Rohr 7—9 Stunden auf 140—150° erhitzt, so entsteht *Dioxypicolincarbonsäureester*, C₉H₁₁O₄N, F. 206—206,5° nach einer der zwei Gleichungen:



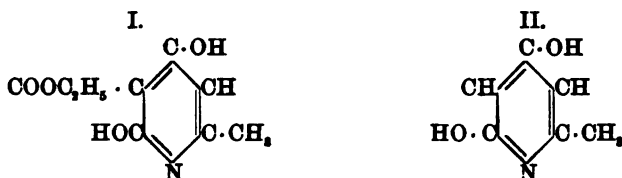
oder nach:



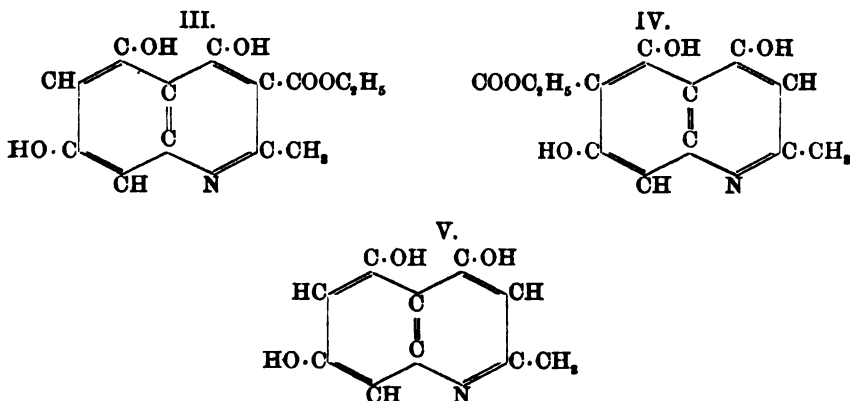
Dieses Ketonderivat kann aber auch in seinen tautomeren Enolformen, z. B. nach Formel I. reagieren. Dies ist in der That auch der Fall, denn die eine Verb. charakterisiert sich zwar durch ein Dioxim als ein Diketon, ist aber andererseits gegen Alkalien beständig wie ein echtes Pyridinderivat, indem bei der Einw. derselben wohl Verseifung u. CO_2 -Abspaltung (s. u.), aber keine Abspaltung von NH_3 eintritt. Das HCl -Salz des Dioxypicolincarbon säureesters $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ schm. bei langsamem Erhitzen bei 152° u. zers. sich bei raschem Erhitzen nach der Gleichung:



unter B. von α, γ -Dioxy- α -picolin (s. u.). Mit Bromwasser in HCl -Lsg. liefert der Ester eine Monobromid, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$, Krystalle aus Eg. F. 245° , welches durch Erhitzen mit Bromwasser in ein Polybromid, F. 189° , aus verd. A. übergeht. Mit Hydroxylamin bildet der Ester in der Diketoform ein Dioxim, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$, welches aus A. krystallisiert bei 245 — 255° verkohlt, ohne zu schm. Wird der Dioxypicolincarbon säureester durch KOH verseift, so tritt gleichzeitig Abspaltung von CO_2 ein, u. man erhält α, γ -Dioxy- α -picolin (II.), F. ca. 320° , aus W. identisch mit der von COLLIE



auf anderem Wege erhaltenen Verbindung. Das Dioxypicolin bildet ein Kaliumsalz $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{NK} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, ferner Silber-, Quecksilber-, Kupfer- u. Eisensalze, bildet aber auch ein Chlorhydrat, F. ca. 86° , welches leicht dissociiert. Das Chlorhydrat kann man durch Verseifung des Dioxypicolincarbon säureesters mittels HCl direkt erhalten. — Wird 1 Mol. Malonsäureester mit 2 Mol. β -Amidokrotonsäureester in Abwesenheit von Natriumalkoholat ohne Druck auf ca. 170° erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und NH_3 eine Verb. in Krystallen aus A., F. 262 — 263° , welche als Carbonsäureester des Trioxychinaldins (III. od. IV.) aufgefaßt wird u. bei der Verseifung gleichzeitig CO_2 verliert, um in *Py-3-Ex-2-4-trioxychinaldin* (V.) überzugehen, welches



bei 360° noch nicht schm., schwach basische u. schwach saure Eigenschaften besitzt, 1. in Eg. u. Nitrobal. u. unl. in W., A., Ä., Chlf., Lg. u. Bal. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 767—78. 25/4. [7/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

FROMM.

J. N. Collie u. Thomas Tickle, Darstellung einiger Nitro- und Amidooxybutidine
 Teil I. (J. Chem. Soc. London 73. 229—35. April. — C. 98. I. 848.) BODLÄNDER

L. Hall u. J. Norman Collie, Darstellung einiger Nitro- und Amidooxybutidine
 Teil II. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 848.) Das durch Salpeters. aus Lutidon erhaltene Nitrat $C_7H_9NO \cdot NO_3H$, hat F. 120°. Ein Nitroderivat, das *αα'*-Dimethyl-γ-oxy-β-nitropyridin, $C_7H_9N_2O_3$, entsteht nur durch Einw. von Salpeterschwefels. Es bildet hellgelbe Krystalle, F. 290—300° unter Zerr., hat stark saure Rk., l. sich in Alkalien mit gelber Farbe u. giebt ein gelbes, wl. Silbersalz. Durch Reduktion mit Zinn u. Salzs. entsteht aus der Nitroverb. das *αα'*-Dimethyl-γ-oxy-β-amidopyridin, $C_7H_{10}N_2O + H_2O$; lange Nadeln, wl. in h. W., wirkt stark reduzierend. Es bildet mit Salzs. die Salze, $C_7H_{10}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$, F. 275—280° und $C_7H_{10}N_2O \cdot HCl$, F. 186° u. mit Platinchlorwasserstoff das sll. Chloroplatinat, $C_7H_{10}N_2O \cdot H_2O \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Beim Kochen mit Sodalag. geht das Amidolutidon in eine Verb. $C_8H_{10}N_2O$ über nach der Gleichung:



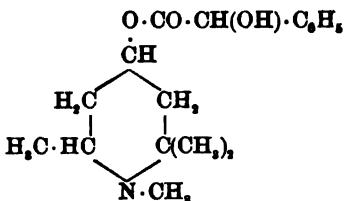
Das Chloroplatinat dieser Verb. hat die Formel $C_8H_{10}N_2O \cdot H_2PtCl_6$. Beim Erwärmen des Chloroplatinats des Amidolutidons in verd. Salzs. entsteht das Platinsalz des Propindiamins, $C_8H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, swl. in h. W. Das Propindiamin, $CH_3 \cdot C \cdot NH_2$, entsteht aus dem Amidolutidon nach der Gleichung:



(J. Chem. Soc. London 73. 235—41. April. London.)

BODLÄNDER

C. Harries, Zur Kenntnis des Euphtalmins. Das „Euphtalmin“, welches seit kurzem als Mydriaticum in der Augenheilkunde Anwendung gefunden hat, ist *Phenylglykolyl-N-methyl-β-vinyldiacetonalkamin* (s. nebenstehende Formel). — Das Chlorhydrat desselben, $C_{17}H_{25}O_3N \cdot HCl$, verliert die früher (LIEBIG's Ann. 298. 328; C. 97. II. 582) beobachtete Zerfließlichkeit, wenn man es aus absol. A. + etwas Ä. umkrystallisiert. Es bildet dann weisse, kugelige Aggregate, die bei 181° sintern u. bei 183—184° schm.; es ist sll. in W. — Auch das aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in äth. Lsg. bereitete Salicylat, $C_{17}H_{25}O_3N \cdot C_6H_4(OH)COOH$, ist in W. ll.; die aus absol. A.-Ä. erhaltenen Krystalle schm. bei 115—116°.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 665—66. 25/4. [6/4.] I. Chem. Institut d. Univ. Berlin.)

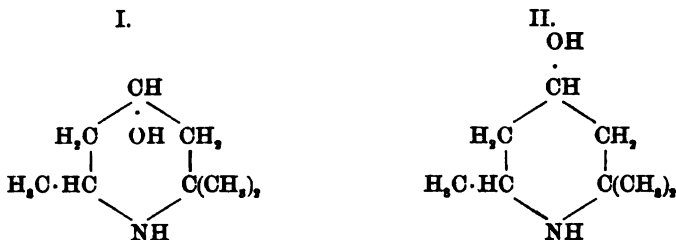
STELNER

A. Lipp, Über Pyrrolin- und Pyrrolidin-, sowie vierfach hydrierte Pyridin- und über Piperidinderivate. Anlässlich der kürzlich erfolgten Publikationen LADENBURG's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 286. 290. 291; C. 98. I. 743. 745), sowie dessen Schülers HIELSCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 277; C. 98. I. 713) verwarft sich Vf. gegen die Bearbeitung von Verbb. durch LADENBURG, welche mit Hilfe eines Ausgangsmaterials (Acetobutyl- und Acetopropylbromid) dargestellt wurden, über welches Vf. selbst noch Verss. in Aussicht gestellt hatte. — Bezüglich des *N-Methylpiperkolins*, $C_7H_{15}N$, erinnert Vf. daran, dass er diese Verb. sowohl aus reinem α-Pikolin, als auch aus Acetobutylalkohol u. Methylamin (und darauf folgende Reduktion) bereitet hat, u. dass sich die nach diesen beiden Methoden dargestellten Prodd. als durchaus identisch erwiesen, mithin rein waren. Die von LADENBURG konstatierten Differenzen in den FF. einiger Salze klärt Vf. durch den Hinweis dahin auf, dass die in Rede

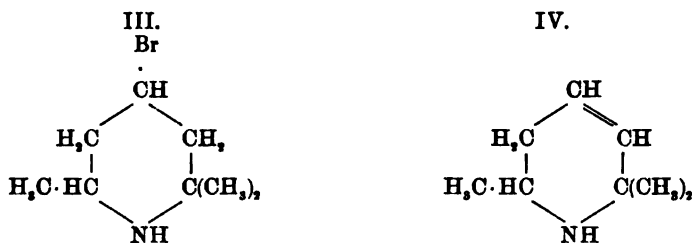
stehenden Körper überhaupt keinen scharfen F. zeigen; so sintert das Pikrat bereits bei 235°, schm. jedoch erst bei 240—241°; das An-Salz, dessen F. von LADENBURG bei 199—201° beobachtet wurde, sintert bei 210° und schm. bei 215—216°; F. des Pt-Salzes 194—195°; bezüglich des glattschm. SnCl_2 -Doppelsalzes stimmen die Angaben beider Autoren völlig überein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 589—91. 25/5. [9/3.] Techn. Hochsch. München.)

STELZNER.

H. Pauly und C. Harries, *Zur Kenntnis der γ -Halogenpiperidine*. Die von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1791. 1796) durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an Acetonine dargestellten γ -Halogenpiperidine lassen sich auch direkt aus Triacetonalkamin, bez. Vinyldiacetonalkamin durch Erhitzen mit den konz. SS. erhalten; aus dem nach HARRIES (LIEBIG's Ann. 294. 336; C. 97. I. 656) in 2 stereoisomeren Formen auftretenden *Vinyldiacetonalkamin* (I. u. II.) wiederum 2 verschiedene



γ -Halogenpiperidine zu erhalten gelang nicht; desgleichen schlugen Verss. fehl, aus letzteren Substanzen durch Umsetzung mit benzoësaurem oder mandelsaurem Ag zu den von HARRIES (LIEBIG's Ann. 296. 328; C. 97. II. 582) beschriebenen Tropenfen der Alkamine zu kommen — die γ -Halogenpiperidine wandelten sich bei dieser Rk. zunächst in die isomeren halogenwasserstoffsäuren Acetonine um, aus welchen dann weiter das Salz der aromatischen S., neben Halogensilber, entstand. — *γ -Jodtrimethylpiperidin* (III.). Das Jodhydrat, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NJ} \cdot \text{HJ}$, bildete sich in Form eines wl. sandigen Pulvers (l. in 18—20 Tln. sd. W.), als 1 Teil α - oder β -Vinyldiacetonalkamin mit 4 Tln. HJ (D. 1,96) 1 Stunde auf 150° erhitzt wurde; die durch kohlensaure Alkalien abgeschiedene freie Base zeigte den von E. FISCHER (l. c.) angegebenen F. 61°. — Das Bromhydrat des *γ -Bromtrimethylpiperidins*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NBr} \cdot \text{HBr}$, wurde analog beim Erhitzen des Alkamins mit HBr der D. 1,8 gewonnen; kleine zugespitzte Prismen aus W.; l. in 7 Tln. W. von 100°. — Die freie Base, eine bei 16° schm. Krystallmasse, die in W. fast unl., in organischen Solvenzien dagegen all. ist, erwies sich als leicht zersetzl. — Pikrat, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$. Zwitterartig verwachsene, braungelbe, quadratische Täfelchen aus A.; F. 188—190°. — Das mandelsaure Salz des *Vinyldiacetonins* (IV.), $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, bildete sich, als äqui-

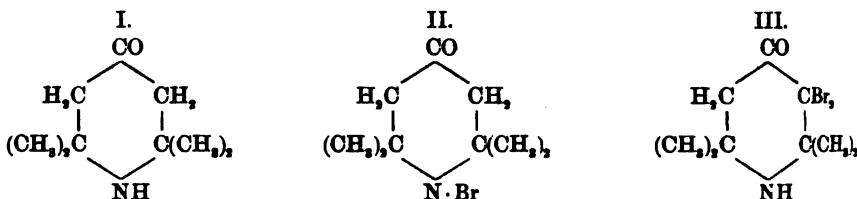


valente Mengen γ -Jodtrimethylpiperidin u. mandelsaures Ag 12 Stdn. in petroläther. Lsg. sich selbst überlassen blieben; das zur Identifizierung auch aus Vinyldiacetonin

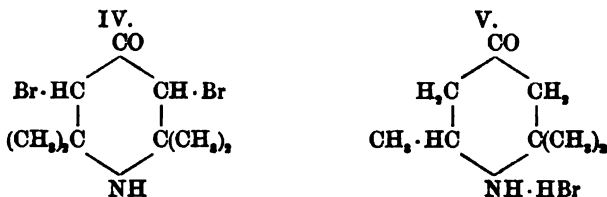
und Mandels. dargestellte Salz krystallisierte aus Toluol in feinen Nadelchen vom F. 147° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 666—68. 25/4. [6/4.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

Hermann Pauly, Über die Einwirkung von Brom auf Triacetonamin. Fügt man [zu einer wss. Lsg. des Triacetonamins (I.) die Lsg. von je 1 Teil Br und KBr in 2 Tln. W., so wird zunächst das H-Atom der NH-Gruppe substituiert unter B. von *N*-Bromtriacetonamin (II.) (Lange, zerschlissene Bänder aus PAe.; F. 44°; swl.

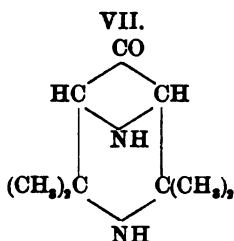
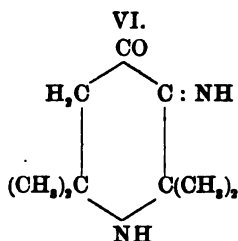


in W.; II. in organischen Solvenzien); bei weiterer Einw. entsteht ein wahrscheinlich $\text{C}_9\text{H}_{17} \cdot \text{NO} \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}$, zusammengesetztes *Perbromid*, das nur sehr wenig beständig ist. Goldgelbe, flache Nadeln aus CHCl_3 -Ä.; zers. bei 71—72°; unl. in W., etwas l. in Bromwasser, Ä.; II. in A., CHCl_3 , Aceton, wobei letzteres bromiert wird; zerfällt beim Liegen an der Luft, sowie beim Kochen mit W. oder beim Übergießen mit HBr in die Komponenten; wird von SO_2 oder NaHSO_3 -Lsgg. entfärbt; scheidet aus KJ ab; beim Erhitzen auf 80—90° (im Vakuum auch schon bei gewöhnlicher Temperatur) giebt es HBr ab und spaltet sich in die Bromhydrate des Triacetonamins und *Dibromtriacetonamins*. Letztere Verb., bei welcher eine Entscheidung zwischen den Formeln III. und IV. noch nicht zu treffen war, erhält man mit 90% der theoretischen Ausbeute, wenn man in die 80—90° warme, stark bromwasserstoffh. Lsg. von 1 Mol. Triacetonamin 2 Mol. Br (in KBr-Lsg.) einlaufen läßt. [Anm. Wendet man nur eine schwach saure Triacetonaminlsg. bei dieser Rk. an, so erhält man ein *Tribromtriacetonamin*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NOBr}_3$. Große, rautenförmige und sechseckige, gelbgrüne Tafeln aus Ä.; F. 72°; unl. in W.; II. in organischen Solvenzien; die Formel der nur in geringer Menge entstehenden Substanz ist jedoch noch nicht ganz sicher erwiesen. — *Vinyldiacetonaminbromhydrat* (V.) liefert bei der Behandlung mit Br



zwar ein Perbromid, jedoch keine Bromsubstitutionsprodd.] — *Dibromdiacetonaminbromhydrat*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NOBr}_3 \cdot \text{HBr}$. Sechseckige Täfelchen aus viel sd. HBr, die sich bei ca. 203° zers.; dissociiert schon in schwach saurer Lsg. — Die beim Verreiben dieses Salzes mit Na_2CO_3 -Lsg. erhaltene freie Base krystallisiert aus ca. 10 Tln. Bzl. in atlasglänzenden Nadelchen, die sich zwischen 140—150° zers.; unl. in W.; etwas l. in Ä., A., leichter l. in CHCl_3 ; nur äußerst schwach basisch. Treibt man durch Lsgg. der Base einen raschen Dampfstrom, so erhält man ein *isomeres Dibromtriacetonamin*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NOBr}_2$ (Blaß smaragdgrüne Prismen aus PAe.; F. 60—61°; unl. in W.; II. in organischen Solvenzien; riecht stechend campherartig), kocht man dagegen zunächst $\frac{1}{2}$ —1 Stunde mit W. und treibt dann mit Dampf über, so gewinnt

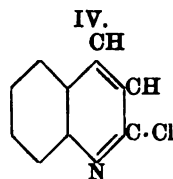
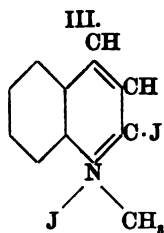
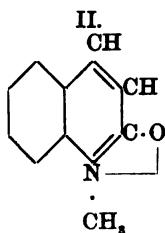
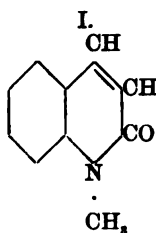
man ein bromfreies, leicht verharzendes Öl vom Kp. 170°: die Formel dieser erfrischend mentholartig riechenden Base ist noch nicht ermittelt. — *Benzoyloxybromtriacetonamin*, $C_{16}H_{20}NO_2Br$, wird durch Digerieren von Dibromtriacetonamin mit benzoes. Ag in $CHCl_3$ -Lsg. erhalten. Nadelchen aus Ä. + PAe.; F. 114°; unl. in W.; wl. PAe.; zll. in A., Ä., Aceton. — *Iminotriacetonamin* (VI. oder VII.) bildet



sich, wenn man 1 Teil Dibromtriacetonaminbromhydrat mit 10 Tln. konz. wss. NH_3 in der Kälte stehen lässt. Prismen aus Bzl. vom F. 180—181°; ll. in W., A., weniger l. in Ä., Bzl.; nimmt aus der Luft 1 Mol. W. auf. Aus W. erhält man rechteckige Tafeln mit abgestumpften Ecken, deren Krystallwasser bei 100° entweicht. Die Base bläut Lakmus, sublimiert leicht in Nadeln und ist giftig. — Das Chlorhydrat und das in Spießens oder Sternens kristallisierende Bromhydrat sind in W. all. — Jodhydrat, $C_6H_9N_3O \cdot HJ$. Nadeln oder Prismen aus 2 Tln. W. — Pt-Salz, $(C_6H_9N_3O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_6$. Kleine, zugespitzte, orangefarbene Prismen aus 2 Tln. W.; giebt beim Kochen mit W. leicht etwas Platinsalmiak ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 668—74. 25/4. [6/4.] Univ.-Lab. Basel.)

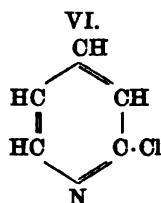
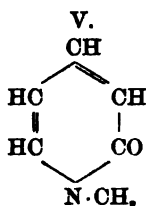
STELZNER.

Otto Fischer, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf N-Alkylpyridone und -chinolone. Bei der Einw. von PCl_5 auf Indone haben O. FISCHER und E. HEPP kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1827; 31. 299; C. 97. II. 768; 98. I. 718) Dichloride erhalten, deren Eigenschaften es sehr wahrscheinlich machen, dass den zu Grunde liegenden Indonen eine Anhydrid- und nicht eine Parachinonformel zu geben ist. Da nun über die Formulierung der den Indonen verwandten N-alkylierten Pyridone und Chinolone zur Zeit noch dieselbe Meinungsverschiedenheit besteht, nämlich ob dieselben als Ketone (I.) oder Anhydride (II.) aufzufassen sind, hat der Vf. auch auf diese die PCl_5 -Rk. übertragen; es ergab sich jedoch, dass die bei diesem Prozess wohl intermediär bestehenden Analogen des α -Jod-N-methylchinoliniumjodids (III) von ROSE (LIEBIG's Ann. 282. 373; C. 93. I. 89) sofort unter Halogen-



alkylverlust in α -chlorsubstituierte Basen übergehen. Diese Rk. hat mithin nichts zur Entscheidung der in Rede stehenden Frage Verwertbares ergeben, sie schließt jedoch eine brauchbare Darstellungsmethode für die erhaltenen Chlorverbb. in sich. — Erwärmt man 40 g nach DECKER (J. pr. Chem. 45. 181; 47. 28; C. 92. I. 711; 93. I. 393) gewonnenes N-Methyl- α -pyridon (V) mit 50 g $POCl_3$ und 2 1/2 Mol. PCl_5 ,

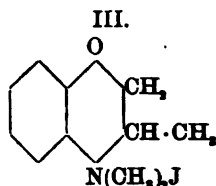
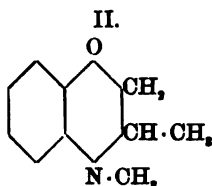
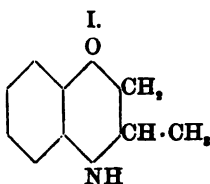
8 Stdn. auf 130–140°, so erhält man 25 g des α -Chlorpyridins (VI) vom $K_{p,11.6}$ 166° (v. PRECHMANN, BALTZER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24, 3150; C. 92. I. 85), von welchem noch folgende Salze beschrieben werden: $(C_5H_4ClN \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbene, monosymmetrische Platten. — $C_5H_4ClN \cdot HAuCl_4$. Gelbe Prismen aus W. —



HgCl₂-Salz. Sehr voluminöse Nadeln; in W. wl. — Das N-Methyl- α -chinolon (I. oder II.) reinigt man vorteilhafter, als nach DECKER (l. c.) wie folgt: Die mit alkal. K_2FeCl_4 oxydierte Chinolinjodmethylatlg. wird mit Ae. oder h. Bzl. durchgeschüttelt; trocknet man die erhaltene Lsg. dann sorgfältig mit gepulvertem Ätzkali, so scheidet sich alles Harz ab, und nach dem Abdunsten hinterbleibt das N-Methyl- α -chinolon in farblosen Nadeln vom F. 71–72°. Das hieraus mit PCl_5 bereitete α -Chlorchinolin (IV.) zeigte den von FRIEDLÄNDER und OSTERMAIER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 333; C. 83. 361) angegebenen F. 37–38°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 609–12. 25/4. [25/3.] Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.)

STELKNER.

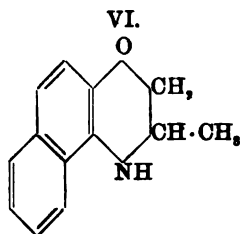
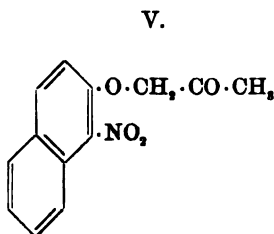
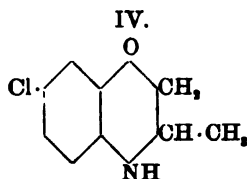
R. Stoermer und M. Franke, Zur Kenntnis der Morpholinderivate. Das 2-Methylphenmorpholin (I.), welches STOECKER und BROCKERHOF kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1631; C. 97. II. 354) beschrieben haben, erstarrt nach ROSER (Höchster Farbwerke) beim Abkühlen zu dicken Prismen; man stellt es am besten nach folgender Vorschrift dar: 10 g o-Nitrophenacetol, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, werden in 75 g A. gelöst; zu der abgekühlten Fl. giebt man 40 g Sn, fügt 100 g rauchender Salzs. auf einmal hinzu und kocht bis zur fast völligen Entfärbung. Überläßt man die Base, die unter gewöhnlichem Druck bei 254–256° unzers. siedet, mit überschüssigem CH_3J einige Tage sich selbst, so bildet sich ein Gemisch ihres Jodhydrates mit 1,2-Dimethylphenmorpholin (II.) und Trimethylphenmorpholiniumjodid (III.). Aus dem mit Alkali übersättigten Reaktionsprod. lassen sich die sekundäre



und tertiäre Base mit Ä. aussziehen. Behandelt man das Gemisch dieser beiden mit Benzoylchlorid + NaOH, so wird die erstere als Benzoylverb. entfernt. — 1,2-Dimethylphenmorpholin (II.). Hellgelbes, naphtalinähnlich riechendes Öl; Kp. 259 bis 261°; giebt mit $FeCl_3$ eine karminrote Färbung. — Chlorhydrat. Rhombische Blättchen aus absol. A.; F. 170°; besitzt einen scharfen Geschmack. — Pt-Salz. Bräunlichgelbe glänzende Kryställchen, die sich leicht zers.; F. 144–146° unter Zers. Hat man zur Darst. dieses Salzes überschüssiges Pt-Chlorid angewendet und die ausgeschiedenen Krystalle sofort abfiltriert, so färbt sich die Fl. allmählich blutrot mit grüner Fluoreszenz und erstarrt zu einem Brei verfilzter, rötlich-weißer Nadeln vom F. 116°, deren Zus. noch zu ermitteln ist. — Pikrat. Grünlichgelbes krystallinisches

Pulver; F. 136°. — Neutralisiert man die obige, von der sekundären und tertiären Base befreite Mutterlauge mit Salzs. und dampft ein, so kann man dem erhaltenen Salzlückstand das *Trimethylphenmorpholoniumjodid* (III.) mit abs. A. entziehen. Silberglänzende Blättchen aus A. + Ä.; F. 170°; schmeckt intensiv bitter. — Die bei der Reduktion des o-Nitrophenacetols mit Sn + HCl. in sd. alkoh. Lsg. als Nebenprod. entstehende Base vom F. 106°, für welche l. c. die Zus. $C_9H_9NO_2$ oder $(C_9H_9NO_2)_x$ angenommen wurde, hat sich als *2-Methyl-5-chlorphenmorpholin* (IV.) erwiesen. Die Substanz entsteht also unter gleichzeitiger Chlorierung des Benzolkernes, und zwar tritt das Halogen, wie das bei der gleichen Rk. in ähnlichen Fällen fast immer beobachtet wird, (vgl. die Zusammenstellung Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 306 Anm.) in p-Stellung zum N. Zur Synthese der Verb. IV. wurden 5 g 2-Nitro-5-chlorphenolkalium — nach UHELMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 1161; C. 78. 581) aus m-Chloranilin dargestellt — durch Erhitzen mit 10 g Chloraceton und 15 g Aceton auf 130—150° in *2-Nitro-5-chloracetyl*, $NO_2 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ [Glänzende Nadeln; F. 86°. — Semicarbazon, $NO_2 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$] OH_2 . Leichtes, flockiges Krystallpulver aus A.; F. 195°] umgewandelt, welches, in alkoh. Lsg. mit Sn + rauchender Salzs. mehrere Stdn. erhitzt, in 2-Methyl-5-chlorphenmorpholin überging. Letzteres vereinigt sich mit Phenylcyanat nur sehr langsam und schwierig zu dem *symm. Phenyl-2-methyl-5-chlorphenmorpholinharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4OCl$ (Nädelchen aus A.; F. 148°; ll. in Ä., kaum l. in W.) und liefert mit N_2O_5 das *2-Methyl-5-chlornitrosophenmorpholin*, $C_6H_4NOCl \cdot NO$ (Dünne, citronengelbe Nadeln aus A.; F. 96,5°). — Chlorhydrat, $C_6H_9NOCl \cdot HCl$. Sternförmig gruppierte Nadeln aus A.; F. 105—106°; färbt sich bald schwarz; wird von W. zerlegt.

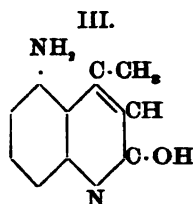
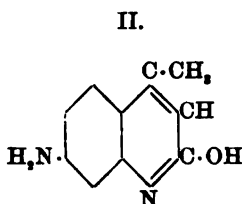
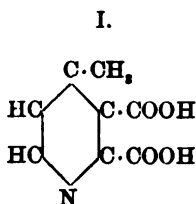
α-Nitro-β-naphthacetyl (V.) wird beim 12-stünd. Erhitzen von 10 g *α-Nitro-β-naphthol*kalium mit Aceton u. 20 g Chloraceton auf 100° gewonnen. Gelbliche, derbe Nadeln; F. 145°; unl. in W.; wl. in k. A.; zll. in Ä., Eg. — Bisulfitverb. Schüppchen; wird durch W. zerlegt. — Phenylhydrazon. Gelbe, zers. Blättchen; F. 120°. — Semicarbazon. Gelblichweiße derbe Nadeln; F. 208°. — Oxim, F. 158°. — Bei der Reduktion von V. mit Sn + HCl in alkoh. Lsg. entsteht — ohne daß ein chlorhaltiges Nebenprod. auftritt — *2-Methylnaphtomorpholin* (VI.) zu etwa 60%, der



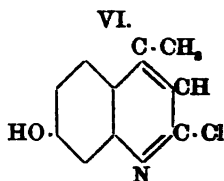
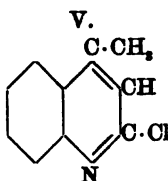
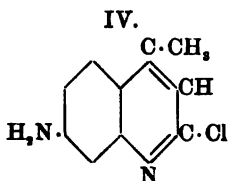
theoretischen Ausbeute. Dicke weiße Nadeln aus Methylalkohol, die sich an der Luft allmählich violett bis braun färben; F. 95,5°; schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Chlorhydrat. Strahlenförmige feine Nadeln aus A.; F. 229°; wird von W. leicht zerlegt; die wss. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ eine tiefblaue Färbung, die bald durch Grün in Gelb übergeht. — Pt-Salz. Kleine, braungelbe Krystalle aus A.; F. 237°; leicht zers. — Benzoylverb. Krystalle aus A.; F. 183,5°; wl. in A., leichter l. in Ä. — *Nitrosomethylnaphtomorpholin*, $C_{11}H_{11}N(NO)$; durch Zufügen der berechneten Menge Amylnitrit zu der mit wenig HCl versetzten alkoh. Lsg. der Base erhältlich; citronengelber, flockiger Nd.; färbt sich bei 150° gelbbraun, sintert bei 160—165° und schm. bei 190—195° unter Tiefbraunfärbung; ll. in Bzl., Aceton; wl. in A.; swl. in Ä.; fast unl. in PAe. — *Phenylmethylnaphtomorpholinharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot$

$C_{11}H_{11}N$; wollige Nadelchen aus A.; F. 180°. — Acetylverb., $C_{11}H_{11}N \cdot COCH_3$. Kleine derbe Tafeln aus A.; F. 124°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 752—60. 25/4. [April]. Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

E. Besthorn und H. Byvanck, *Über Amido- α -oxylepidin und Lepidinsäure*. Die *Lepidinsäure* (*Methylchinolinsäure*, vgl. KOENIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 983. 14. 103; C. 81. 312; HOOGWERFF, VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas 2. 15; C. 83. 310), deren Darst. aus Lepidin, wegen der schweren Zugänglichkeit des letzteren, bisher sehr mühevoll war, läßt sich in guter Ausbeute auf folgendem Wege gewinnen: 10 g m-Phenylendiamin werden — ähnlich, wie bei der Darst. des Acetessiganilids nach KNORR (LIEBIG's Ann. 236. 69; Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1169; C. 87. 218. 94. I. 1148) — mit 14 g Acetessigester 5—6 Stdn. auf 130° erhitzt; es bilden sich 12,8 g eines *Amido- α -oxylepidins*, dem wahrscheinlich die Formel II. zukommt (Formel III. ist jedoch durch diese Bildungsweise nicht ganz ausgeschlossen).

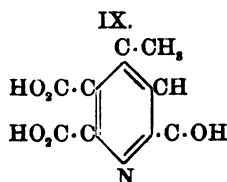
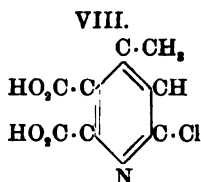
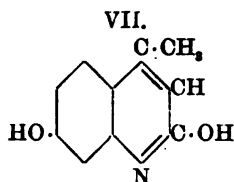


Prismatische Krystalle aus viel A., bez. verfilzte mkr. Nadeln aus W.; F. 270°; wl.; die Legg. fluoreszieren bläulich; liefert mit Minerals. gut krystallisierte Salze, deren stark verdd. wss. Legg. ebenfalls schön blau fluoreszieren. [Analog ist aus m-Toluylen-diamin das homologe *Methylamido- α -oxylepidin*, $C_{11}H_{11}N_2O$, erhältlich; gelbe, swl. Krystalle, die erst oberhalb 300° schm.; die Legg. fluoreszieren blau; das gelbe Chlorhydrat dissociert mit W.; die aus der Diazoverb. der Base gewinnbaren Farbstoffe ziehen auf Baumwolle, sind aber nicht säureecht.]. — Kocht man 7 g des salzsauren Amido- α -oxylepidins mit 56 ccm $POCl_3$ bis zum Aufhören der Entw. von HCl (3—4 Stdn.), so bildet sich *Amido- α -chlorlepidin* (IV.); lichtgelbe, feinkrystallinische Masse aus Bzl., bez. haarfeine Nadelchen aus viel W.; F. 142—143°; ll.; die verdd. Legg. fluoreszieren sehr schön; die gelben Salze fluoreszieren in stark verdd. Legg. grünlich; das Nitrat ist wl. in W. — Zur Überführung in *α -Chlorlepidin* (V.) wurde



die Amidochlorbase nach V. MEYER u. LECCO in das salzsaure Hydrasin verwandelt, letzteres mit Alkali zerlegt und die wss. Lsg. des freien Hydrasins nach HALLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 92) mit Cu-Sulfat gekocht; das α -Chlorlepidin besaß die von KNORR (LIEBIG's Ann. 236. 97; C. 87. 218) angegebenen Eigenschaften. — Erwärmt man diazotiertes Amido- α -chlorlepidin etwa 1 Stunde in schwefelsaurer Lsg., so bildet sich ein Gemisch etwa gleicher Teile *Oxy- α -chlorlepidin* (VI.) und *Dioxy- α -chlorlepidin* (VII.), von welchem nur das erstere in Ä. l. ist. Oxy- α -chlorlepidin krystallisiert aus Methylalkohol oder W. in schwach gelblichen, haarfeinen Nadelchen; F. 214—215° unter Zers.; sl.; wird aus der Lsg. in verdd. Alkalien durch CO_2 ge-

fällt; giebt mit Mineralsalz. gut krystallisierende Salze; wird in alkal. Lsg. von KMnO_4 zu α -Chlorlepidinsäure (VIII.) oxydiert. Gleichzeitig entstandene Oxals. entfernt man durch essigsauren Kalk. Die α -Chlorlepidinsäure scheidet sich beim Zerlegen ihres Pb-Salzes mit H_2S und dem Eindampfen des Filtrates vom PbS in sehr schön ausgebildeten, durchsichtigen Prismen mit 2 Mol. H_2O ab; schmilzt bei $85-100^\circ$ im Krystallwasser, erstarrt hierauf wieder und schmilzt alsdann bei $183-184^\circ$ unter lebhafter Zers.; zll. in W., A., Ä.; in der wss. Lsg. ruft FeCl_3 keine Färbung, nach einiger Zeit jedoch einen hellgelben Nd. hervor; die mit FeSO_4 entstehende Gelbfärbung ist viel weniger intensiv, als bei der *Lepidinsäure* (I.), die beim Kochen von VIII. mit HJ, KJ und rotem P in glatter Rk. entsteht. — Das erwähnte *Dioxy-lepidin* (VII.) wird in einer Ausbeute von 1,4 g gewonnen, wenn man 2 g Amido- α -oxylepidin in 200 ccm W. + 50 ccm 30%ig. Schwefels. in der Wärme l., das beim Erkalten krystallinisch abgeschiedene Sulfat bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 ccm einer Nitritlsg. 1:5 diazotiert und die erhaltene hellbraune Lsg. bis zum Aufhören der N-Entw. kocht. Fast farblose, feine Krystalle aus verd. Salzs. oder Methylalkohol, bez. mkr. Nadelchen aus W.; verkohlt oberhalb 270° ; zll. in absol. A.; schwerer l. in Methylalkohol; unl. in Ä.; die stark verdd. alkal. Lsgg. fluoreszieren blau; bei der Oxydation des Na-Salzes mit KMnO_4 entsteht, in — wegen der reichlichen B. von Oxals. — geringer Ausbeute, α -Oxylepidinsäure (IX.). Nadelchen aus W., die



bei 210° erweichen u. bei $252-253^\circ$ unter Zers. schm.; wl. in k. W., A. — Ag-Salz. Weiße gallertartige M., die beim Kochen krystallinisch wird. — BaCl_2 fällt aus der wss. Lsg. allmählich ein saures Ba-Salz, wie bei der Oxychinolins. von KOENIGS und KOERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2158). — FeCl_3 färbt die wss. Lsg. rot, während FeSO_4 keine Färbung veranlaßt. — Mit dem Studium der Einw. von Acetondicarbon-säureester auf m-Phenylendiamin u. Anilin, welche Rk. ähnlich wie beim Acetessig-ester verläuft, ist BESTHORN beschäftigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 796—804. 25/4. [31/3.]. Chem. Lab. d. Akademie d. Wiss. München.) STELZNER.

Siegfried Ruhemann u. K. C. Browning, *Bildung von Dihydroxydinikotin-säureäthylester aus Cyanessigester*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 849.) Bei Erwärmung einer Lsg. von 9,2 g Natrium in 150 g A. mit 22,6 g Cyan-essigester u. 12 g Chlf. entstand die Natriumverb. von *Dicyanglutaconsäureäthylester*, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{CH} \cdot \text{CNa}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$, lange, gelbe Nadeln (aus h. W.). Die Lsg. giebt mit Silbernitrat das Salz $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{AgN}_4\text{O}_4$, gelber Nd., swl. in W. Das Kupfersalz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_4)_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$, bildet rotbraune Nadeln, l. in h. W. Aus der Lsg. der Natriumverb. in w. W. wird durch Salzs. der freie Dicyanglutacon-säureester gefällt. Gelbe Tafeln (aus h. Aceton), F. $187-188^\circ$. Mit Ammoniak giebt der Ester nur das Ammonsalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, farblose, seidenartige Nadeln, zl. in k., all. in sd. W., F. $162-163^\circ$, unter Zers. Beim Kochen des Esters oder der Natriumverb. mit verd. Salzs. entsteht *Dihydroxydinikotinsäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_6$; farblose Nadeln (aus A.), F. 202° . Die Verb. giebt mit Phenylhydrazin das Salz $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_6 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dünne Nadeln, F. 198° . Der durch Einw. von Chlor in konz. Salzs. aus dem Ester dargestellte *Dihydroxydichlornikotinsäureester*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_6\text{Cl}_2$, bildet aus sd. A. farblose Tafeln, F. 248° unter Zers. Da die Verb.

mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, sondern nur ein Additionsprod. giebt, enthält sie keine Keton-, sondern 2 Hydroxylgruppen. (J. Chem. Soc. London 73. 280—86. April. Cambridge.)

BODLÄNDER.

H. Pommerehne, *Über Pseudotheobromin und die damit isomeren Verbindungen, das Theobromin, Theophyllin und Paraxanthin* (vergl. Arch. der Pharm. 234. 367; C. 98. II. 349). Das zu den nachstehenden Verss. benutzte *Xanthin* wurde aus *Guanin*, welches nach dem Verf. von BETHE (Ztschr. physiol. Ch. 20. 472; C. 95. I. 1179) aus der Silbersubstanz der Schuppen des Weissfisches (*Alburnus lucidus*) gewonnen war, dargestellt (durch mechanisches Schütteln der Schuppen mit W. wird die guaninhaltige Silbersubstanz derselben losgelöst u. in dem W. suspendiert. Die auf ein kleines Volum eingedampften wss. Ausschüttelungen werden mit HCl ausgekocht und zur Krystallisation eingedampft, wobei salzsaures Guanin neben viel NaCl auskrystallisiert. Ausbeute an reiner Base ca. $1\frac{1}{2}\%$).

Das wie früher (l. c.) dargestellte Xanthinsilber (je 5 g) wurde behufs Darst. des Pseudotheobromins mit JCH₃ anfangs einige Stunden auf dem Wasserbad (Rohr), dann 8 Stunden auf 130—140° erhitzt. Das Reaktionsprod. wurde dann mit W. ausgekocht, der wss. filtrierte und auf ein kleines Volum eingedampfte Auszug mit ganz verd. HCl versetzt u. gelinde erwärmt. Der hierbei ungelöst gebliebene Rückstand bestand aus Xanthin und Theobromin. Aus der sauren, auf ein kleines Volum eingedampften Lsg. dagegen schieden sich über Schwefels. kleine Krystalle von salzsaurem Pseudotheobromin ab. Dasselbe krystall. mit 1 Mol. W., C₇H₈N₄O₂·HCl + H₂O, welches bei 100°, ohne HCl-Abspaltung, verloren geht. Die freie Base ist in Chlf. weniger löslich als Theobromin. Das Pseudotheobromin giebt bei weiterer Methylierung Caffein und ist somit als ein Dimethylxanthin anzusprechen. Aus dem Auftreten verschiedener isomerer Dimethylxanthine bei der Methylierung des Xanthinsilbers geht demnach hervor, daß bei der Darst. des letzteren im Xanthin nicht immer die gleichen H-Atome durch Ag ersetzt werden.

Theophyllin. Dasselbe wurde aus Abfallmutterlaugen der fabrikmäßigen Darst. von Caffein aus Theestaub in geringer Ausbeute erhalten. HCl-Salz, C₇H₈N₄O₂·HCl + H₂O, sll. in W. mit starks. Rk. (Zers.), verliert bei 100° sein Krystallw. u. alle HCl. Goldsalz krystallisiert mit 1 H₂O. Platinsalz ist wasserfrei.

Paraxanthin, F. 289° (bei 100° getrocknet). Das salzsaure Salz kryst. mit 1 H₂O und verliert bei 100° HCl und H₂O. Mit W. zers. es sich. Goldsalz kryst. mit $\frac{1}{2}$ H₂O, F. 227—228° (bei 100° getrocknet). Platinsalz krystallisiert mit 1 H₂O. (Arch. der Pharm. 236. 105—22. 31/3. [20/12. 1897] Marburg. pharm. chem. Inst.)

v. SODEN.

E. Merck, *Über Pilocarpidin*. (Arch. der Pharm. 236. 141—49. — C. 98. I. 678.)

v. SODEN.

Moncour, *Über Chininglycerophosphat*. Vf. stellt das Chininglycerophosphat dar, weil er annimmt, daß dasselbe als Heilmittel von besonderem Wert sein könne. Man erhält das Salz entweder aus einer titrierten Lsg. von Glycerinphosphorsäure und der äquivalenten Menge Chinin oder aus Calciumglycerophosphat u. einem Chininsalz. Feine Nadeln, welche dem Chininsulfat ähnlich sehen, geruchlos und von mäßig bitterem Geschmack und selbst in sd. W. swl. sind, sll. in h. A., fast unlöslich in Ä., F. 154°. Man kann von dem Salz ziemlich viel in W. auflösen, wenn man geringe Mengen Salzs. oder Citronens. zusetzt, und bleibt das Salz in diesen Legg. auch in

der Wärme unverändert. Das Salz hat die Zus. $\text{PO} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_4\text{O} \\ \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2 \\ \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2 \end{cases} + 4\text{H}_2\text{O}$.

(J. Pharm. Chim. [6] 7. 384—89. 15/4.)

POSNER.

J. Flatau und H. Labbé, Über Portugalöl (Pomeranzenschalenöl). Durch Schütteln von 500 g Portugalöl mit dem gleichen Vol. einer gesättigten Disulfidlg. wird ein voluminöser Nd. erhalten, welcher beim Zers. mit wss. KOH in Ggw. von Ä. ca. 1 g eines Gemenges von *Citronellal* und eines neuen, charakteristisch nach Orangen riechenden *Aldehyds* ergab. — Destilliert man Pomeranzenschalenöl unter gewöhnlichem Druck, so gehen bei 177–178°, ca. 95% des Öls über. Aus dem Rückstand läßt sich durch Verseifen mit alkoh. KOH eine S. gewinnen, welche wahrscheinlich 21 C-Atome u. zwei doppelte Bindungen enthält. Ag-Salz, F. 138–140°, unl. in A., W., Bzl. — Ba-Salz, gelbes Pulver ohne festen F. — Die S. absorbiert 2 Mol. Br unter B. eines gelben Bromids, F. 94–96°, unl. in Lg., ll. in Ä., wl. in k. A. — Eine reinere S. kann erhalten werden, wenn man erst den zugehörigen Ester, unter welcher Form die S. im Portugalöl enthalten ist, gewinnt. Zu diesem Zwecke wird der nach Abdstillation von 95% des Öls verbleibende Rückstand mit k. A. versetzt, wodurch der swl. Ester ausgefällt wird. Dieser Ester, F. 64–65°, hat einen sehr angenehmen Orangengeruch, ist ll. in Ä., Bzl., Chlf., fast unl. in k. A., swl. in h. A. Der Ester absorbiert reichliche Mengen Brom unter B. eines gelblichen Bromids, F. 56–57°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in Lg. u. sd. A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 361–63. 20/4.)

Hesse.

J. Flatau und H. Labbé, Über Mandarinenöl. Im Mandarinenöl sind 98% Limonen, eine Spur *Citral* u. ca. 1% desselben *Esters*, wie er im Portugalöl nachgewiesen wurde (vgl. vorst. Ref.), enthalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 364. 20/4.)

Hesse.

E. Kirmse, Beiträge zur chemischen und pharmakognostischen Kenntnis der Pasta Guaraná. — Die Arbeit schließt sich an die früheren Unterss. von SCHÄR (Arch. der Pharm. 228. Heft 6) an. Vf. hat außer bereits bekannten Stoffen in der Pasta 0,6% *Catechin* u. *Paullinigerbstsäure* (= Catechugerbstsäure) aufgefunden. Der Caffeingehalt der Paulliniasamen betrug 3,18%, der Guaranapasta 2,7–3,1%. — (Arch. der Pharm. 236. 122–40. 31/3. [11/2.] Straßburg. pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Wyndham R. Dunstan u. T. A. Henry, Eine chemische Untersuchung der Bestandteile von indischem und amerikanischem Podophyllum (Podophyllum emodi u. Podophyllum peltatum). (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 850.) Das *Podophyllotoxin*, $C_{15}H_{14}O_6 + 2H_2O$, bildet farblose Nadeln, F. 117°, ll. in A., Aceton, Chlf., h. Bzl., wl. in W., hat bitteren Geschmack, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. — 94° 48'. Aus Gemischen von A. u. W. krystallisiert das Hydrat. Wird dieses nach Erhitzung auf den F. in wasserfreiem Chlf. gelöst u. die Lsg. durch Pae. gefällt, so scheidet sich *wasserfreies Podophyllotoxin* aus; F. 157°, $[\alpha]_D = -78° 4'$ in alkoh. Lsg. Von den Salzen der *Podophyllsäure* wurden analysiert, das Silbersalz, $C_{14}H_{12}O_6 \cdot COOAg$, wl. in W. u. das Kupfersalz, $(C_{14}H_{10}O_7)_2Cu$, hellgrüne Prismen. Das Natriumsalz hat in wss. Lsg. $[\alpha]_D = -83° 8'$. *Podophyllotoxin* u. *Pikropodophyllin* enthalten je zwei Methoxylgruppen. Bei der Einw. von Brom auf *Podophyllotoxin* in Eg. entsteht das *Monobrompodophyllotoxin*, $C_{15}H_{13}O_6Br$, (? Ref.) farblose Krystalle, F. über 250°. Isomer ist das aus *Pikropodophyllin* dargestellte *Monobrompikropodophyllin*, $C_{15}H_{14}O_6Br$, (? Ref.) farblose Krystalle, F. 138°. Bei der Dest. von *Podophyllotoxin* und von *Pikropodophyllin* mit Zinkstaub entsteht Dimethylnaphtalin. Das nach Extraktion des *Podophyllotoxins* aus dem *Podophyllin* zurückbleibende abführend wirkende *Podophylloresin* (nicht *Podophyllotoxin* wie in dem früheren Ref. bezeichnet) wurde durch A. ausgezogen und aus der Lsg. durch fraktionierte Fällung mit W. ausgeschieden. Es ist ein weiches, durchsichtiges, braunrotes Harz. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat giebt es die *Acetylverbindung des Podophylloresins*, $C_{17}H_{18}O_4(C_2H_3O)_2$, weisse mkr. Aggregate von Krystallen, wl. in h. A., F. 198°. Bei der Kalischmelze des *Podophylloresins* entstehen *Protocatechus* und *p-Hydroxybenzoes*. — Die Be-

stimmung des Podophyllotoxins in dem Rhizom von Podophyllum erfolgte durch Überführung in Podophyllin u. dessen Wägung. (J. Chem. Soc. London 73. 209—26. April. London. Imperial Inst.) BODLÄNDER.

Friedrich Alefeld u. Wilhelm Vaubel, Über die Darstellung von Farbstoffen aus Hydroxylderivaten der aromatischen Reihe mit Hilfe des elektrischen Stromes. Die Vff. untersuchen die Einw. des elektrischen Stromes auf Hydroxylderivate der aromatischen Reihe, und zwar hauptsächlich auf Resorcin und verwandte Körper. Die Ausgangsmaterialien werden in wss. neutraler, schwach saurer oder schwach alkal. Lsg. in den Anodenraum gebracht. Im Kathodenraum befand sich eine anorganische S. oder ein l. Salz derselben, so daß außer dem an der Anode entwickelten Sauerstoff auch das dorthin geführte Anion der betreffenden S. zur Einw. kam. Die Anodenfl. wurde mittels eines Rührers fortwährend bewegt. Die Spannung des Stromes betrug 3—5 Volt, die Dichte ca. 5—10 Amp. pro Quadratdezimeter. Die erhaltenen Prodd. sind je nach der Art der angewendeten S. verschieden. Resorcin giebt z. B. Körper von folgenden Färbungen:

Angewandte Säure	Auf Wolle	Auf Baumwolle
HCl	Gelblichbraun	Braungrau
H ₂ SO ₄	Gelblichbraun	Braun
HNO ₃	Braunrot	Grau
HNO ₂	Gelblichbraun	Graublau

Verwertbar sind diese Farbstoffe nicht. Vielleicht bilden sich die Verb. durch Anlagerung des Säurerestes an Resorcin und nachherige Oxydation. Resorcingelb (aus p-Diazobenzolsulfos. u. Resorcin) wird unter gleichen Verhältnissen vollkommen zers. Ähnliche Farbstoffe wie das Resorcin liefern Galluss. und Gerbsäure. Aus Fluoresceinen entstehen rote Farbstoffe verschiedener Nüance. Auch Eosine erleiden eine Änderung in der Nüance. Die aus den Fluoresceinen erhaltenen Körper scheinen mit denjenigen verwandt zu sein, welche mit unterchlorigsaurem Natron in schwach alkal. Lsg. entstehen. (Erl. schenes DRP. 2618.) (Chem.-Ztg. 22. 297. 13/4. Darmstadt. Chem. Lab. von Prof. DIEFFENBACH.) POEHLER.

C. Liebermann und G. Cybulski, Zur Kenntnis der Lignonfarbstoffe und des Cörlignons. Die aus Cörlignon ($(\text{CH}_2\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{:O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{:O}) \cdot (\text{OCH}_3)_2$) u. primären Aminen erhaltlichen Lignonfarbstoffe (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 234. 3187; C. 97. I. 466; 98. I. 334) sind für farbentechnische Zwecke ungeeignet, da sie sehr schwer auf die Faser gehen u. durch SS. sehr leicht verändert werden. Die Ursachen hierfür sind in dem Chinoncharakter des Cörlignons und dem Chinonimidcharakter der Farbstoffe selbst zu suchen; die Folge hiervon ist, daß SS. unter B. substituierter Hydrochinone entfärbend einwirken. Diese Hydroprodd. neigen nur sehr wenig zur Autoxydation, die halogensubstituierten werden nicht einmal durch Oxydationsmittel in Cörlignone zurückverwandelt. — Am Cörlignon selbst wurden folgende Rkt. studiert: Da dieses Chinon schon von HCl angegriffen wird, empfiehlt sich zur Darst. des *Hydrocörlignons*, $(\text{CH}_2\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$, die Verwendung sd. NaHSO_3 -Lsg. — Schüttelt man das Cörlignon 4 Std. mit methylalkoh. HCl, so erhält man *Monochlorhydrocörlignon*, $(\text{CH}_2\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{HCl}(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$, (farbloze Nadeln aus Methylalkohol + W.; F. 141°), wendet man äthylalkoh. Salzs. an, so bildet sich die homologe *Äthylverbindung*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{HCl}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, (weiß. Nadeln aus verd. A.; F. 129—130°; in verd. Alkalien mit gelber Farbe l;

aus der alkoh. Lsg. fällt Na-Äthylat ein gelbliches Na-Salz; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat entstehen farblose Nadeln oder Diacetylverb. $C_{14}H_{12}ClO_8$, die bei 94–96° schm.). Das Chlor sitzt in diesen Verbb. so fest, daß seine Resubstitution durch H oder Ersetzung durch Gruppen nicht gelang (vgl. auch die analogen Beobachtungen von HAYDUCK [Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 928; C. 76. 582] am Dichlor- und Dibromhydroörlignon); bei der Einw. von konz. alkoh. $FeCl_3$ werden die zugehörigen Chinone nicht zurückerhalten; aus der obigen Äthylverb. bildeten sich rote Kryställchen, die, aus Bzl. umkrystallisiert, bei 159° schm. u. wahrscheinlich das *Chinon*, $(C_6H_5O)_2(OH) \cdot C_6HCl \cdot C_6H_5(OC_6H_5) \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$ darstellen. — Beim Kochen

mit wss. HBr wurde aus dem Örlignon ein Gemisch gleicher Mol. von *Mono-* u. *Dibromhydroörlignon*, $(C_{16}H_{11}BrO_6 + C_{16}H_{10}Br_2O_6)$, gewonnen. — Kocht man das Örlignon sehr andauernd mit viel Eg., so bildet sich Hydroörlignon, neben einem die Lsg. tief braun färbenden Oxydationsprod., dessen Reindarst. nicht gelang.

In ähnlicher Weise verhalten sich die Lignonfarbstoffe; doch verlaufen hier alle diese Rkk. weitaus leichter. Setzt man bei der Bereitung derselben das Kochen mit Eg. zu lange fort, so wird, infolge eintretender Zers., die Ausbeute stark beeinträchtigt. Beim Erwärmen mit SO_2 in alkoh. Lsg. entstehen (meist harzige) Leukoprod.; das *Leukohexamethylignonblau*, $C_{22}H_{20}N_2O_4$, liefs sich jedoch rein in Form farbloser Nadeln isolieren, die sich an der Luft hellblau färben und von $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ wieder reoxydiert werden. — Beim kurzen Aufkochen des Dimethylignonblaus mit methylalkoh. Salzs., entstand ein *Leukomonochlordimethylignonblau*, $C_{18}H_{17} \cdot ClN_2O_4$, das all. ist und an der Luft sich leicht bläut. — Neu dargestellt wurden von Lignonfarbstoffen noch das *Dinitrodimethylignonblau*, $C_{18}H_{17}N_4O_8$, aus o-Nitro p-toluidin, u. das stark hygroskopische *Methylenignonblau*, $C_{14}H_{11}O_4 \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \\ N \cdot C_6H_4 \end{smallmatrix} > CH_2$, aus Di-p-amidodiphenylmethan. — Beim Kochen mit Alkalien werden Lignon- und Leukolignonblau unter Abspaltung von *Phenylisonitril*, $C_6H_5 \cdot NC$, zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 615–21. 25/4. [28/3.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.)

STELZNER.

Lyman C. Newell, *p-Benzoyldiphenylsulfon und verwandte Verbindungen*. Zunächst stellt Vf. analog der früher von BECKURTS und OTTO angegebenen Methode *p-Tolylphenylsulfon*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, dar, indem er p-Toluolsulfochlorid in Bzl. löst und bei 75° gepulvertes Aluminiumchlorid einträgt und nach Beendigung der Salzsäureentw. in W. gielst. Nach dem Ansäuern wird erhitzt, bis alles Benzol abgedampft ist, und das ausgeschiedene Prod. durch Kochen mit Tierkohle u. Umkrystallisieren aus A. gereinigt. Hexagonale Platten. F. 124–125°. Fügt man zu einer sd. Lsg. Ä. von 5 Teilen des Sulfons in möglichst wenig Eg. allmählich eine Lsg. von 8 Teilen Chroms. in k. Eg., kocht 2 Stdn. lang und destilliert den Eg. ab, so erhält man *p-Phenylsulfonbenzoesäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, welche gereinigt wird, indem man sie durch Kochen mit Sodalg. in das Natriumsalz verwandelt und mit Salzs. wieder ausfällt. Kleine durchsichtige Prismen aus h. A. unl. in Ä. und W., l. in h. A., Eg. und Nitrobenzol. F. 273°. Calciumsalz, $(C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2 \cdot Ca + \frac{1}{2}H_2O$. Weiße Nadeln. Bariumsalz, $(C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2 \cdot Ba + \frac{1}{2}H_2O$. Weiße Nadeln. Natriumsalz, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COONa + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln aus A. *p-Phenylsulfonbenzoylchlorid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. Man mischt gleiche Teile der S. u. von Phosphorpentachlorid u. erhitzt allmählich auf 200°. Das Reaktionsprod. wird nach dem Erstarren gepulvert, mit w. W. ausgewaschen u. aus PAe. umkrystallisiert. Weiße glänzende Platten, zuweilen auch Nadeln, l. in w. Bzl., aus dem es beim Verdunsten in Rhomboedern krystallisiert. F. 145,2–145,8°. Regeneriert beim Kochen mit W. die S. *p-Phenylsulfonbenzamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$. Durch 24stündiges

Stehen des Chlorids mit starkem Ammoniak durchsichtige, nadelförmige Krystalle aus A. F. 242—243°. *p*-Phenylsulfonbenzamid, $C_6H_5SO_2C_6H_4CONHC_6H_5$. Durch Schütteln einer Lsg. des Chlorids in Bzl. mit überschüssigem Anilin u. Zufügen von W. zur Lsg. des Anilinchlorhydrats. Das Prod. wird erst mit w. Bzl., dann mit k. A. ausgewaschen. Kleine, durchsichtige Prismen aus A. F. 202—203°. L. in h. A. von 95%, unl. in absolutem A. und Pae. *p*-Benzoyldiphenylsulfon, $C_6H_5SO_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$. 10 g des Chlorids werden im doppelten Gewicht Bzl. gelöst und bei 70—75° mit 12—15 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nach dem Aufhören der HCl-Entwicklung wird in W. gegossen, mit Salzs. versetzt u. das überschüssige Bzl. verdampft. Das ausgeschiedene Prod. wird nach dem Erstarren mit w. W. gewaschen und aus A. umkrystallisiert. Weiße, feine, verfilzte Nadeln. F. 133°, ll. in Bzl., w. Ä., sl. in w. A. Unverändert l. in konz. Salpeters. oder Schwefels. Beim Erhitzen mit Ätzkali auf 200—210° entsteht kein Diphenylsulfon, wie bei der o-Verb. *Phenylhydrazone*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NHC_6H_5$, bildet sich leicht aus den Komponenten in w. alkoh. Lsg. Citronengelbe, glänzende Nadeln aus A. F. 184°. Wird durch andauerndes Erhitzen mit starker Salzs. wieder in die Komponenten gespalten. *Oxim*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) : NOH$. Eine Lsg. des Sulfons in h. A. wird mit der wss. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat und dann mit verd. Natronlauge versetzt, zwei Stunden gekocht, filtriert u. angesäuert. Das ausfallende Pulver wird aus h. A. in dünnen Krystallen umkrystallisiert. F. 201°. Unl. in k. W. Spaltet sich beim Kochen mit konz. Salzs. in seine Komponenten. In einem Falle wurde ein zweites, wahrscheinlich stereoisomeres Oxim in Nadeln vom F. 154° als Nebenprod. erhalten, doch gelang es später nicht, dasselbe wieder darzustellen. (Amer. Chem. J. 20. 302—18. April.)

POSSER.

A. Partheil u. E. Amort, *Hexaalkyldiarsoniumverbindungen*. Erhitzt man das im Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 594 (S. 1096) beschriebene Arsenquecksilber, As_2Hg_2 , mit Halogenalkylen auf 180°, so tritt Addition zu HgJ_2 -Doppelsalzen von Hexaalkyldiarsoniumjodiden der Form $As_2R_6 \cdot J_2 + 2HgJ_2$ ein; $AgCl$ wandelt diese in $HgCl_2$ -Doppelsalze der Arsoniumjodide um, während feuchtes Ag_2O sie in Hexaalkyldiarsoniumhydroxyde, $As_2R_6(OH)_2$, überführt, deren Lsgg. stark alkalisch reagieren. — *Hexamethyldiarsoniumjodid*, $As_2(CH_3)_6J_2$. Weiße, in W. ll. Krystalle; F. 170° unter Zers. — HgJ_2 -Doppelsalz, $As_2(CH_3)_6J_2 + 2HgJ_2$. Gelbe Blättchen; F. 184°. — $As_2(CH_3)_6Cl_2 + 2HgCl_2$. Nadeln; F. 211°. — $As_2(CH_3)_6Cl_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Krystalle, die sich 245° schwärzen, bei 255° aber noch nicht schmelzen. — *Hexäthyldiarsoniumjodid*, $As_2(C_2H_5)_6J_2$. Nadeln; F. 162° unter Zers. — $As_2(C_2H_5)_6J_2 + 2HgJ_2$. Gelbe, unregelmäßig ausgebildete Nadeln; F. 112°. — $As_2(C_2H_5)_6Cl_2$, zerfließliche Nadeln. — $As_2(C_2H_5)_6Cl_2 + 2HgCl_2$. Nadeln; F. 137°. — $As_2(C_2H_5)_6Cl_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Krystalle; F. 237°. — *Hexopropyldiarsoniumjodid*, $As_2(C_3H_7)_6J_2$. Hygroskopische Krystalle; F. 150° unter Zers. — $As_2(C_3H_7)_6J_2 + 2HgJ_2$. Gelbe, häufig zu federbartähnlichen Büscheln vereinigte Nadeln vom F. 120°. — $As_2(C_3H_7)_6J_2 + 2HgCl_2$. Atlasglänzende Nadeln. — Das Chlorid, $As_2(C_3H_7)_6Cl_2$, u. das Oxalat sind ll. krystallinische MM. — $As_2(C_3H_7)_6Cl_2 + 2HgCl_2$. Nadeln; F. 169°. — $As_2(C_3H_7)_6Cl_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Blättchen, bezw. rotgelbe Säulen; F. 189°. — Beim Destillieren der freien Base $As_2(C_2H_5)_6(OH)_2$ im Vakuum bildet sich *Propylkakodylsäure*, $(C_3H_7)_3AsO \cdot OH$. — *Hexaisopropyldiarsoniumjodid*, $As_2[CH(CH_3)_2]_6J_2$. Weiße Nadeln; F. 150° unter Bräunung; all. in W., A., Ä. — $As_2(C_3H_7)_6J_2 + 2HgJ_2$. Gelblichweiße Nadeln; F. 114°. — $As_2(C_3H_7)_6Cl_2$. Sehr hygroskopisch. — $As_2(C_3H_7)_6Cl_2 + 2HgCl_2$. Nadeln; F. 171°; ll. in A.; swl. in W. — $As_2(C_3H_7)_6Cl_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Krystalle; F. 211°; wl. in k. W.; ll. in A., heißem Wasser. — *Hexabutyldiarsoniumjodid*, $As_2(C_4H_9)_6J_2$. Sehr ll. Nadeln; F. 145° unter Zersetzung. — $As_2(C_4H_9)_6J_2 + 2HgJ_2$. Gelbe Nadeln; F. 109°. — Chlorid. Farblose, hygroskopische Krystalle. — $As_2(C_4H_9)_6Cl_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Kry-

stalle; F. 147°; schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 596—98. 25/4. [21/3.] Bonn.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot, *Über die Physiologie der Gentianose. Ihre Spaltung durch lösliche Fermente.* Die Gentianose (vgl. BOURQUELOT u. NARDIN, S. 498. 830) erleidet eine ähnliche Spaltung wie der Rohrzucker durch Invertin. Frische Wurzeln von *Gentiana lutea* wurden mit Sand im Mörser zerrieben, mit A. behandelt und nach dem Trocknen mit einer kleinen Menge einer wss. Gentianoselsg. u. mit Thymol versetzt und auf 30—35° erwärmt. Nach 24 Stdn. reduzierte die Fl. FEHLING'sche Lsg. nicht, eine Spaltung der Gentianose hatte also nicht stattgefunden. Wurde aber die ganze Pflanze (angewandt wurde *Gentiana acaulis*) in obiger Weise mit Gentianose zusammengebracht, so konstatierte man eine Spaltung der Gentianose. Diese Spaltung rührt von einem l. Ferment her. — Vf. liefs nun verschiedene bekannte Fermente auf die Gentianose einwirken. Er ergab sich, dafs Diastase u. Emulsin nicht reagierten, dafs aber die Fl. einer Kultur von *Aspergillus niger* und Invertin eine Spaltung bewirkten. Die Fl. von *Aspergillus hydrolysiert* die Gentianose vollständig. Invertin wirkt auf Gentianose langsamer ein, als auf Saccharose. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1045—47. [4/4*.] HESSE.

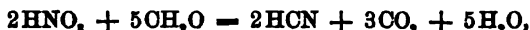
O. Hesse, *Über Flechtenstoffe.* In der geographischen Flechte (*Rhizocarpon geographicum* f. *contiguum*) finden sich die *Parellsäure* (*Psoromsäure*), $C_{26}H_{44}O_8$, die Rhizons. (s. u.) und Rhizocarps. Letztere ist keine ausgesprochene S. u. liefs sich deshalb von den beiden erstgenannten leicht trennen; für sie hat der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 363; C. 97. I. 653) früher die Formel $C_{40}H_{80}O_8$, ZOPF (LIEBIG's Ann. 284. 116; C. 95. I. 791) die Zus. $C_{12}H_{10}O_8$, bezw. $C_{26}H_{50}O_6$ angenommen; jetzt formuliert Vf. die *Rhizocarpsäure*, $C_{26}H_{44}O_8$. — *Rhizonensäure*, $C_{10}H_{16}O_7$. Weiße, fast würfelförmige Prismen aus A. oder Eg.; F. 185° unter Schäumen; wl. in k. A., Eg., Ä.; die alkoh. Lsg. wird von $FeCl_3$ blaviolett gefärbt; liefert mit Basen gut krystallisierende Verbb.; wird von Barytwasser in β -Orcin, $C_8H_{10}O_8$, *Rhizoninsäure*, $C_{10}H_{16}O_6$, und CO_2 zerlegt. — Die *Everninsäure*, $C_8H_{10}O_6$, ist, wie Vf. noch ausführlich im J. pr. Chem. mitteilen wird, *Methylorcinolcarbonsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot (OCH_3) \cdot COOH$, die ihr homologe Rhizonins. ist dementsprechend *Methylbetorcinolcarbonsäure*, $(CH_3)_2C_6H(OH)(OCH_3) \cdot COOH$, die ihrerseits mit dem *Physcianin* oder *Betorcinolcarbonsäuremethylester*, $(CH_3)_2C_6H(OH)_2 \cdot COO \cdot CH_3$, isomer ist. — An Stelle dieses letzteren Esters hat Vf. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 358 unter den Verbb., die bei der Dest. β -Orcin, $(CH_3)_2C_6H_4(OH)_2$, liefern, irrtümlich auch den *Hämatommsäureäthylester*, $C_8H_8O_8 \cdot COO \cdot C_2H_5$, genannt, der sich jedoch vom *Physciol*, $C_7H_8O_8$ (LIEBIG's Ann. 284. 190; C. 95. I. 654) ableitet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 663—65. 25/4. [4/4*.] STELZNER.

O. Loew, *Berichtigung.* Anlässlich der von KOSSEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3208) gemachten Bemerkung, dafs BAUMANN die Ansichten von LOEW u. BOKORNY über die *chemischen Ursachen des Lebens* widerlegt habe, weist Vf. auf seine kürzlich (Chem.-Ztg. 21. 586; C. 97. II. 594) publizierte Richtigstellung hin und erinnert an seine ausführliche Darlegung des gegenwärtigen Standes der Frage nach der *Labilität von Proteinstoffen* in der Schrift: *The Energy of Living Protoplasm*, London, 1896. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 655. 25/4. [14/3.] München.) STELZNER.

Arthur George Perkin u. Julius Aldred Pilgrim, *Die Farbstoffe des indischen Farbstoffs Asbarg, Delphinium zahl.* (J. Chem. Soc. London 73. 267—75. April. Yorkshire College. — C. 98. I. 850.) BODLÄNDER.

A. Étard, *Die Chlorophylle*. (Vgl. 97. I. 63. II. 207.) Nach einer historisch-literarischen Einleitung weist Vf. auf die Schwierigkeiten bei der Unters. der Chlorophylle hin, die darin liegen, daß es so viele verschiedene Arten von Chlorophyllen giebt, u. ein Studium derselben physikalisch, chemisch u. zugleich biologisch sein muß. Für die lebenden Chlorophylle gebraucht Vf. die Bezeichnung *Glaucophylle*. Um zu irgend welchen Ergebnissen zu gelangen, muß man schon größere Mengen von Pflanzen verarbeiten, Vf. ging bei seinen Verss. von etwa 100 kg aus, die er in einem von ihm u. BÉMONT konstruierten App. extrahierte. Betreffs der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden, ebenso in bezug auf die Methode, die Vf. zur Analyse der grünen Extrakte empfiehlt. Zur Extraktion benutzt Vf. zunächst CS₂, u. dann A.; die betreffenden Auszüge werden für sich getrennt behandelt und untersucht. (Ann. Chim. Phys. [7] 13. 556—74. April.) ROTH.

Alexander Hébert, *Untersuchungen über die Gegenwart von Cyanwasserstoff in verschiedenen Pflanzen*. Cyanwasserstoff tritt in verschiedenen Giftpflanzen oder in solchen die dafür gehalten werden auf. Vf. hat untersucht, ob die Ggw. von freiem oder glykosidartig wie beim Amygdalin gebundenem HCN der Grund der Giftwirkung ist, und dann die Blaus. quantitativ bestimmt. Bei den Aroideen ließe sich kein HCN, sondern ein dem Conicin ähnliches Alkaloid nachweisen. Von den Saxifrageen enthielten einige Ribesarten freie HCN, aber nur wenige Milligramme auf 100 g grüne Frühlingsprossen, andere gar keine. — In vielen Rosaceen ist eine blausäurehaltige Verb., aber nicht in den im Garten gesähteten. Bei Erythraea japonica fanden sich im Embryo des Samens 40 mg HCN in 100 g, die übrigen Samentheile waren frei davon. — Bei Aquileja vulgaris (Ranunculaceae) wurde in den grünen Teilen bis zu 10 mg HCN auf 100 g in Form einer amygdalinartigen Verb. gefunden, die anderen Teile enthielten keine Blaus. — Die Mengen des Giftes sind zu gering, um eine Giftwirkung der untersuchten Pflanzen zu erklären. Vf. schließt sich in bezug auf die Rolle der Blaus. der Meinung von A. GAUTIER an, der sie entstanden denkt durch Einw. von Salpeters. auf Formaldehyd:



und glaubt, daß sie bei ihrer Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden u. Ketonen ein wichtiges Agens bei dem Aufbau des Eiweißes sei. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 310—13. 5/4. Paris. Biolog. Lab. der mediz. Fakultät.) RASOW.

J. Walter Leather, *Die Zusammensetzung von indischem Zuckerrohr und von Rohrzucker*. Es wird die Anpflanzung des Zuckerrohrs in Ostindien u. die Gewinnung des Zuckers aus dem Saft beschrieben. Indien importiert trotz günstigen Bedingungen für die Fabrikation des Zuckers mehr Zucker, als es exportiert. Das Zuckerrohr enthält 11,5—17%, im Durchschnitt etwa 15,5% Rohrzucker und 0,1—1,8 im Durchschnitt ca. 1% Glucose. Die Menge der Glucose steigt beim Eindampfen des sauren Saftes sehr beträchtlich; durch Zusatz von Kalk kann man die Inversion während des Eindampfens sehr verringern. Das Rohr enthält 85,2—91,6% Saft, wovon 45,4 bis 72,2% ausgepresst werden, während 19,3—39,8% im Pressrückstand bleiben. Letzterer besteht aus 24,3—30,7% Rohfaser u. 75,7—69,3% Zuckersaft. Das frische Zuckerrohr enthält 8,4—14,8% Rohfaser. Einen sehr förderlichen Einfluß würde die Anwendung von künstlichem Dünger haben, was durch Anbauversuche des Vf.'s dargethan wird. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 202—6. 31/3. Liverpool Section. [23/2*].) BODL.

Wyndham R. Dunstan u. T. A. Henry, *Die flüchtigen Bestandteile des Holzes von Grupia tomentosa*. (J. Chem. Soc. London 73. 226—29. April. London. Imperial Inst. — C. 98. I. 851.) BODLÄNDER.

H. J. Hamburger, *Über den Einfluss geringer Quantitäten Säure und Alkali auf das Volum der roten und weißen Blutkörperchen*. Vf. hat vor kurzem (Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam 1896. 208. Z. Biolog. 33. 252) über den Einfluss der Kohlensäure auf das Volum und die Form der Blutkörperchen berichtet. Es sollte weiter geprüft werden, ob diese Einw. der Kohlensäure eine spezifische Wirkung derselben oder eine Säurewirkung ist. Thatsächlich war letzteres der Fall. Entgegengesetzt wie die SS. wirkt Alkali, indem es selbst in sehr geringen Mengen eine Volumabnahme der roten Blutkörperchen bewirkt. Ebenso wie die roten Blutkörperchen verhalten sich auch die weißen gegenüber SS. und Alkali. Die Quellung der Blutkörperchen durch SS. erklärt sich durch den Eintritt von S. in die Körperchen, wodurch das osmotische Gleichgewicht zwischen diesen u. dem Serum gestört wird, weshalb W. eintritt. Umgekehrt wird durch Alkali die osmotische Spannkraft des Serums erhöht und dadurch Austritt von W. aus den Körperchen bewirkt. (Du Bois-Reymond's Arch. 1898. 31—46. 7/4. Utrecht.)

SIEGFRIED.

Alexandre Girard, *Kohlensäure im Harn*. Ein alkalischer Diabetesharn mit 1,6% Zucker und Spuren von Eiweiß gab beim Öffnen der Flasche eine explosionsartige CO₂-Entwicklung. Der Harn zeigte nur 0,64 g Harnstoff. U. Mikr. fand sich Saccharomyces sehr reichlich vor, dessen Ursprung nicht völlig aufgeklärt werden konnte. (Rev. Chim. anal. appl. 6. 97—98. 7/6. Villepinte. Lab. des Hospitales.)

HEFELMANN.

John Haldane, *Die Wirkung der in den Nachschwaden vorhandenen und mit denselben vermischten Gasarten auf den menschlichen Organismus und auf die Lichtflamme*. Übersetzt von Wachsmann. Dieser Bericht des Vf.'s an seine Regierung soll als Beitrag zur Kenntnis der Gefahren dienen, welche den Rettungsmannschaften nach Schlagwetter- u. Kohlenstaubexplosionen drohen, sowie die Mittel zur Verhütung derselben erörtern. Es wird die Wirkung folgender Gase u. Gasgemische auf den Organismus nach praktischen Erfahrungen, welche zum großen Teil bei Unglücksfällen im Bergwerksbetriebe oder auch bei Tierversuchen gesammelt wurden, sowie der Einfluss derselben auf das Brennen der Flamme eingehend geschildert: 1. Kohlensäure, 2. Stickstoff (Mangel an Sauerstoff), 3. Stickwetter (87% N u. 13% CO₂), 4. Schlagwetter (Grubengas), 5. Kohlenoxyd, 6. Schweflige S. (Fortsetzung folgt.) (Österr. Z. Berg.-Hütt. 46. 207—12 u. 227—30. 9/4. u. 16/4. Oxford.) MEYER.

E. Ramm und W. Mintrop, *Die Wirkung von Sesamkuchen und Sesamöl-Tränke auf die Milchsekretion und Butterqualität, sowie die Reaktion des dabei gewonnenen Butterfettes*. Der mit 6 Kühen in der Zeit vom 28. Dez. 1897 bis 25. März 1898 angestellte Vers. zerfällt in 6 Perioden von verschiedener Dauer. Periode 1 u. 6 sind Vergleichsperioden, in denen die Kühe weder Sesamkuchen, noch Sesamöl erhielten. In der 2. Periode wurden pro Tag und 1000 kg Lebendgewicht 3, in der 3. Periode 6 kg Sesamkuchen verabreicht. In den Perioden 4 und 5 wurden den Kühen $\frac{1}{2}$ —1 kg Sesamöl als Emulsion im ganzen Tränkwasser gegeben. Grundration war in allen Perioden gleichmäßig: 50 kg Runkeln, 10 kg Heu u. 4 kg Stroh pro 1000 kg Lebendgewicht. In den Vergleichsperioden wurde Leinmehl verabreicht. Aus den Schlüssen, welche die Vff. aus ihren Beobachtungen ziehen, seien folgende hervorgehoben: 1. das Lebendgewicht war in den Sesamkuchen- u. Sesamölperioden höher als in den Leinkuchenperioden, was wesentlich in der verdauungsfördernden Wirkung des Leinkuchens begründet zu sein scheint. — 2. Die Milchmenge ist beim Vorhandensein geeigneter Nährstoffmengen in der Ration durch die Art der verabreichten Kraftfutter kaum merklich beeinflusst. — 3. Der prozentische Fettgehalt u. Trockengehalt der Milch war bei Verabreichung von Leinkuchen durchgängig ein beträchtlich höherer, als bei der Verabreichung von Sesamkuchen. — 4. Die Verab-

reichung von $\frac{1}{2}$ —1 kg Sesamöl vermochte bei 8 Tage langer Fortsetzung des Verf. keine Erhöhung des prozentischen Fettgehaltes hervorzurufen, vielmehr trat das Gegenteil ein. — 5. F., bezw. Erstarrungspunkt der Butter wurde anscheinend bei Sesamkuchenfütterung erhöht, bei Leinkuchenfütterung erniedrigt. Bei Verabreichung der Sesamöltränke wurden noch höhere Schmelz- und Erstarrungspunkte konstatiert als bei Sesamkuchenfütterung. — 6. Weder eine Gabe von 3, noch eine solche von 6 kg Sesamkuchen pro 1000 kg Lebendgewicht vermochte in der gewonnenen Butter die Farbenrk. des Sesamöles hervorzurufen. Ebenso wenig war dies der Fall bei Verabreichung der Sesamöltränke. (Milch-Ztg. 27. 257—60. 23/4. Bonn-Poppelsdorf.)

HAEPCKE.

O. Krummacher, *Über den Einfluss der einmaligen und fraktionierten Nahrungsaufnahme auf den Eiweißverbrauch.* Auf die Entgegnung MUNK's (Centr.-Bl. f. Physiol. 11. 729; 98. I. S. 467) erwidert Vf., daß seine Auseinandersetzungen über die Versuchsanordnung und seine Berechnungsweise von MUNK mißverstanden seien. Er habe die Eiweißzersetzung bei einmaliger Fütterung am zweiten und sechsten Tage bestimmt und sei berechtigt gewesen, die Eiweißzersetzung für den vierten Tag gleich dem Mittel aus der des zweiten und sechsten Tages zu setzen. Ebenso könnte das Mittel der bei mehrmaliger Fütterung am vierten und achten Tage erhaltenen Werte mit dem Werte des zwischen beiden liegenden sechsten Tages verglichen werden. Ferner richtet sich Vf. gegen mehrere Einwände MUNK's, so gegen den, daß eine eintägige Periode unstatthaft sei, und verteidigt die Berechtigung seiner Versuchsanordnung. (Centr.-Bl. f. Physiol. 12. 37—41. 16/4. [4/4.] München. Physiol. Institut der tierärztlichen Hochschule.)

SIEGFRIED.

J. Munk, *Bemerkungen zu vorstehender Mitteilung.* Vf. giebt die Berechtigung der Verteidigung KRUMMACHER's nicht zu und appelliert in betreff der Entscheidung der Frage an das Urteil der Fachgenossen. (Centr.-Bl. f. Physiol. 12. 41—42. 16/4.)

SIEGFRIED.

C. Coggi, *Wirkung des Natriumchlorids auf die Absorption der Fette.* Vf. hat mit einer fettreichen Nahrung (je 200 g Milch und Fleisch, 125 g Butter, je 100 g Emmenthaler Käse und Kuchen, 250 g Brot und 1 l Wein) einen Selbstvers. durchgeführt, und zwar die ersten vier Tage (I. Periode) ohne, die vier folgenden mit Zusatz von je 10 g Kochsalz (II. Periode), die vier letzten mit je 20 g NaCl (III. Periode). In der II. Periode zeigte sich kein wesentlicher Unterschied bezüglich der Fettausstossung durch den Kot gegenüber I., dagegen nahm in III. die Fettausstossung für die vier Versuchstage von 22,4 g (I. u. II.) bis auf 28,8 g zu. Diese Zunahme beruht nur auf Vermehrung des Trockenrückstandes von Kot (in Periode I. 27, in III. 33,5 g Trockenkot), nicht auf dessen prozentualem Fettgehalt, wahrscheinlich infolge Steigerung der Darmperistaltik durch die größeren NaCl-Gaben. Die tatsächlich resorbierten Fettmengen betrugen in Periode I. 933, in II. 932, in III. 926 g, so daß der wirkliche Fettverlust für den Körper nur ganz unbedeutend erscheint. Die Fettbestimmung geschah durch Ä., wodurch die in Form von Seifen vorhandenen Fette nicht mit ausgezogen wurden. (Arch. ital. Biol. 28. 315; Centr.-Bl. f. med. Wiss. 36. 241—42. 2/4. Ref. J. MUNK.)

PROSKAUER.

E. Pflüger, *Beiträge zur Physiologie der Fettbildung, des Glykogenes und der Phosphorvergiftung.* (Unter Mitwirkung von J. Athanasii) (vgl. PFLÜGER's Arch. 68. 176; C. 97. II. 780). Vf. wendet sich gegen die Resultate POLIMANTI's (PFLÜGER's Arch. 70. 349; C. 98. I. 788), der nach seinen Vers. an Fröschen nachgewiesen zu haben glaubt, daß unter dem Einfluß von Phosphor eine Neubildung von Fett aus Eiweiß stattfindet. POLIMANTI giebt an, daß unter der Einw. des Phosphors auf 100 g Trockensubstanz des Frosches 1,115 g Fett entstanden sind, zu dessen B. 2,676 g

Glykogen erforderlich gewesen wären. Nach den Analysen des Vf.'s enthalten nun 100 g Trockensubstanz von Winterfröschen im Mittel 4,259 g, solche von Fröschen, die den eigentlichen Winterschlaf nicht durchgemacht hatten, 2,769 g Glykogen, also eine für jeden Fall zur B. der von POLIMANTI gefundenen Fettmenge ausreichende Menge. Überdies erfordern 1,115 g Fett nicht 2,769 g Glykogen, sondern nur 1,921 g, da diese Menge denselben Kohlenstoffgehalt besitzt. Ferner habe POLIMANTI nicht das Gewicht der Tiere vor der Vergiftung festgestellt und könne somit, da bei der Phosphorvergiftung infolge erhöhter Oxydationsvorgänge das Gewicht des Tieres abnehme, nicht die gefundenen Werte für Fett mit den vor der Vergiftung vorhanden gewesen Mengen vergleichen. Auch hat POLIMANTI die großen Frösche vergiftet und die kleinen zu Kontrolltieren benutzt. Die Zahlen POLIMANTI's selbst zeigen aber, daß die Zunahme des Lebendgewichtes des Frosches von 47,8 auf 59,8, also um 12 g, eine Zunahme im prozentischen Fettgehalt der Trockensubstanz des Tieres von 4,235 auf 5,498 bedingt, d. h. um 1,263%. Der Unterschied des Gewichtes der zur Phosphorvergiftung verwendeten Frösche u. der Kontrolltiere betrug aber 17,2 g im Mittel, und dieser Zunahme entspricht eine Zunahme im Fettgehalte um 1,81%, während POLIMANTI als Zuwachs des Fettes 1,115% findet. Somit erklärt allein die Gewichts Differenz der Frösche die beobachtete Zunahme des Fettgehaltes. (PFLÜGER's Arch. 71. 318—32. 12/4. Bonn. Physiologisches Institut.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. F. Wood-Smith, Über die Bakteriologie der Hefe. Vf.'s Verss., welche mit gewöhnlicher englischer Bierhefe angestellt wurden, hatten das Endziel, festzustellen, welche von den Hefebakterien gegen die Hefe sich unter günstigen Verhältnissen parasitisch verhalten können. Die in der Bierhefe vorkommenden wilden Hefen hat Vf. außer Betracht gelassen, sich vielmehr ausschließlich auf die verschiedenen Typen von Bacillen, Mikrokokken, Sarcinen und eventuell Spirillen beschränkt. Vf. macht zunächst Angaben über die von ihm befolgte Methode der Trennung der Bakterien von den numerisch so sehr stark überwiegenden Hefen. Er benutzte dabei mit Vorteil die besseren Ernährungsbedingungen, welche Agar-Agar den Bakterien gegenüber den Hefen bietet. Vf. stellt jetzt schon fest, ohne auf den „Antagonismus zwischen Hefe u. Bakterien“ einzugehen, daß die Hefe unter gewissen Bedingungen im Stande ist, durch ihre eigene metabolische Thätigkeit verschiedene Arten von Bakterien zu absorbieren und zu zerstören. Das Verhältnis der Bakterien zu Saccharomyceten ist in der Hefe annähernd 1:10000. — Am häufigsten trat *Sarcina lutea* auf, viermal fand sich *Proteus vulgaris* und *Bacillus fluorescens*, zweimal *Bacillus coli communis* und *Staphylococcus albus*, einmal *Staphylococcus cereus flavus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus mesentericus*, *Bacillus acidus lactis*, ein weißer *Streptococcus* und eine nicht bestimmte sporogene Bacillenart.

In erster Linie sind die aus der Hefe isolierten Bakterien alle gewöhnliche Bewohner der Luft, des Wassers, des Unrates etc. (Wchschr. Brauerei 15. 161—62. 1/4.)

HAEFCKE.

H. Will, Studien über die Proteolyse durch Hefen. Die Unterss. des Vf.'s, welche die Frage der Verflüssigung von Gelatine durch Hefekulturen studierten, ergaben folgende Resultate: Die sämtlichen 27 Hefen und die *Mycoderma*art, welche Vf. angewandte, verflüssigen die Gelatine, u. zwar mit verschiedener Energie. Dieselbe hängt ab einmal von der Art der Hefe, dann von der Art und Weise, in welcher die Kulturen angelegt werden, drittens von der Temperatur. Bei Stichkulturen erfolgte die Verflüssigung später als bei gleichmäßiger Verteilung der Hefe in der Gelatine. Bei ersteren stehen unter den gegebenen Bedingungen im allgemeinen die sauerstoff-

bedürftigen Hefearten *S. anomalus*, *Mycoderma* und die obergärigen Bierhefen hinsichtlich der Energie, mit welcher die Verflüssigung erfolgt, an erster Stelle. Die Verflüssigung beginnt in der Regel im Stichkanal, in einzelnen Fällen geht sie (*S. anomalus* etc.) auch von der Unterseite des Oberflächenbelages aus. — Bei den Stichkulturen beginnt bei niedriger Temperatur die Verflüssigung im allgemeinen später, als bei höherer; die Energie, mit welcher sie erfolgt, ist jedoch bei einzelnen Arten bei niedriger Temperatur eine grössere, als bei höherer. Am raschesten und energischsten tritt die Verflüssigung bei gleichmässiger Verteilung der Hefe in der Gelatine ein, u. können 10 ccm Würzelatine innerhalb 48 Stdn. nahezu völlig verflüssigt sein. Das Flüssigwerden beginnt hier unterhalb einer Zone stärksten Wachstums, die sich von der Oberfläche des Nährbodens aus bei verschiedenen Hefen in verschiedener Breite nach den unteren Schichten hin erstreckt. Die Verflüssigung dieser Zone selbst geht sehr langsam von statten u. wird wahrscheinlich nur von einem in der verflüssigten Gelatine enthaltenen proteolytischen Enzym und nicht von der in derselben eingeschlossenen Hefe herbeigeführt.

Bei starker Zerklüftung der Gelatine durch Gärungserscheinungen kann, wenigstens nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen, eine Verflüssigung völlig unterbleiben. Es findet in diesem Falle eine reichliche Entw. der Hefe auf den Spaltflächen statt. Bei mässiger Zerklüftung erfolgt unterhalb dieser sekundären Wachstumszonen die Verflüssigung. Diese Erscheinungen lassen darauf schliessen, daß der Sauerstoff direkt oder indirekt auf die Proteolyse einwirkt. Bei gleichmässiger Verteilung der Hefen in der Gelatine macht sich im allgemeinen kein grosser Unterschied zwischen unter- u. obergärigen Bierhefen geltend, jedoch übertreffen auch hier wieder einzelne der obergärigen Bierhefen die untergärigen hinsichtlich der Energie der Enzymwirkung.

Soweit es sich bis jetzt übersehen läßt, scheint die Verflüssigung der Gelatine eine Funktion nicht langsam absterbender und sich auflösender, sondern normaler Zellen zu sein, also ein normaler Vorgang im Hefeleben. Derselbe wird hervorgerufen durch Mangel an Nahrung, und zwar nicht nur durch denjenigen an gel. Substanz überhaupt, speziell stickstoffhaltiger, sondern auch an Sauerstoff. (Z. ges. Brauw. 21. 139—41. 153—55. 167—69. 181—83. März u. April. Wissensch. Stat. für Brauerei. München.)

PROSKAUER.

Ludwig Feinberg, *Über das Verhalten des Klebs-Löffler'schen Diphtheriebacillus in der Milch, nebst einigen Bemerkungen zur Sterilisation derselben.* (Diss. Berlin. 14/10. 1897. — C. 98. I. 396.)

PROSKAUER.

Petri, *Zum Nachweis der Tuberkelbacillen in Butter und Milch* (vergl. hierzu OBERMÜLLER, Hyg. Rundsch. 1895. 877; C. 96. I. 126; RABINOWITSCH, Z. Hyg. 25. 90 u. HORMANN, C. 98. I. 900). Vf. veröffentlicht die seit Nov. 1895 ausgeführten Unters. der Milch auf Tuberkelbacillen, sowie die seit 1896 nach gleicher Richtung hin unternommenen Butterprüfungen. Der Nachweis geschah durch Tiervers. und Kulturen. Von 102 Butterproben sollen 33 (32,3%) Tuberkelbacillen enthalten haben; daneben fanden sich in einzelnen Butterproben Stäbchen, die sich gegen die spezifische Färbung fast ebenso wie Tuberkelbacillen verhielten, sich aber in ihren pathogenen Wirkungen von diesen unterschieden.

Der Nachweis der Tuberkelbacillen in Milch gelang unter 64 Proben neunmal (14%); frei davon und von den oben erwähnten Stäbchen waren 79,7% der Proben; letztere wurden in vier Proben (6,3%) gefunden. (Arbb. Kais. Ges.-A. 14. 1—35.)

PROSKAUER.

F. Bordas, Joulin und v. Raczkowski, *Über die Mikroorganismen sogen. „umgeschlagener“ Weine.* In umgeschlagenen Weinen aus Algier und Südfrankreich

fanden Vff. zwei fadenförmige Bacillen, von denen der eine bisher noch nicht im Weine gesehen worden ist; dieser wird in vorliegender Abhandlung beschrieben. Isoliert wurde er durch fraktionierte Passagen auf traubenzuckerhaltigem Hefewasser und auf Platten von Gelatine, die ebenfalls Hefewasser u. Glucose enthielten. Die Kolonien verflüssigen die Gelatine nicht; die in zuckerhaltigem Hefewasser angelegte Kultur erzeugt eine dichte, faltige Haut, welche einige Tage nach der Aussaat sich rötet, während die Fl. braun wird und nach NH_3 riecht. Die Haut besteht aus Bakterienfädchen. Alte Kulturen lassen die Haut zu Boden sinken, worauf im Bodensatz die B. von Sporen vor sich geht.

Der Bacillus verwandelt Nitrate in Nitrite, liefert in Peptonbouillon kein Indol, koaguliert Milch u. verleiht letzterer eine saure Rk. Vff. haben einige organ. Verb., wie Asparagin und Glucose, in Verb. mit Salzen (Ammonsulfat, Kaliumphosphat, MgSO_4 , KNO_3) auf ihr Verhalten als Nährstoffe geprüft. In Glucoselsgg. entwickelte sich der Bacillus sehr stark und verzehrte diese Zuckerart in 1%iger Lsg. (1 l) innerhalb acht Tagen, wobei kleine Mengen Essigs., Butters. u. Milchs. entstanden. Am zweiten Tage hatte sich eine stark reduzierende Verb. in der Kulturl. gezeigt, welche aber bald wieder daraus verschwunden war. Die Eigenschaften dieser Verb. stimmten mit denjenigen des Dioxycetons, $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{CO}$, überein (vgl. BERTRAND, S. 884). In Weinsteinlsgg. kommt der Bacillus nur schlecht oder, schon bei 2 u. 3‰ Gehalt an Kaliumditartrat, gar nicht fort, wohl aber, wenn man die saure Rk. durch Pottasche oder NH_3 abtumpft. 0,3‰ Weins. verträgt er noch; wie diese verhält sich auch Bernsteins. Der Bacillus ist ohne Einw. auf A. und vermag Rohrzucker nicht zu vergären. In Wein eingepflegt, erzeugt er einen reichlichen Bodensatz, die Glucose und das Glycerin sind vermindert, während der Weinsteingehalt u. die Acidität die gleichen bleiben.

Ein Algierwein, der den beschriebenen u. zugleich den zweiten, oben erwähnten Bacillus enthielt, zeigte bei einer Unters. zu verschiedenen Zeiten eine normale Zus.; nur die mkr. Prüfung erwies seinen Fehler. Die Acidität blieb fast unverändert während vier Monate, wogegen der Weinsteingehalt sich stetig verminderte. Der reduktionsfähige Zucker hatte sich vom 14. Juni 1897 bis zum 14. Januar 1898 von 1,38‰ auf 6,7‰ vermehrt; wahrscheinlich spielt hierbei die Ggw. des Dioxycetons eine Rolle. Der Ammoniakgehalt war innerhalb obiger Zeit von 0,007‰ auf 0,03‰ angewachsen.

Es existiert also im umgeschlagenen Weine ein Bacillus, welcher Ditartrat nicht zers. Der zweite Bacillus vergärt dieses jedoch, wirkt aber auf Zucker und Glycerin ebenso ein, wie der erste, hier untersuchte. Jener giebt zur B. von S. Veranlassung, wie dies Vff. in einer anderen Mitteilung darthun werden. Die Veränderungen, welche der untersuchte Algierwein erlitten hatte, sind durch Symbiose beider Mikroben zustande gekommen. Vff. nennen den eben beschriebenen Bacillus wegen der Erzeugung des rotgefärbten Häutchens in Traubenzucker enthaltendem Hefew. „*Bacillus roseus vini*“. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1050—53. [4/4.]) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. J. Petri und Albert Maassen, *Zur Beurteilung der Hochdruck-Pasteurisierapparate*. Vff. prüften den Milchpasteurisierapp. von KLEEMANN & Co., den sie an der Hand von Zeichnungen beschreiben. Dieser App. war den bisher in den Molkeereien gebräuchlichen Erhitzern für kontinuierlichen Betrieb überlegen. Die neueste Konstruktion des App. hatte einige Mängel der älteren App. der Firma beseitigt, wurde aber den hygienischen Anforderungen noch nicht vollkommen gerecht. Er litt, wie alle bisherigen Pasteurisierapp. für kontinuierlichen Betrieb, an dem Fehler,

dafs bei ihm eine sichere Bestimmung der Erhitzungsdauer unmöglich war, u. dafs diese zudem abhängt von Zufälligkeiten im Gange des Motors, der Pumpe und des Rührwerkes. Die Fehler des kontinuierlichen Betriebes wurden indessen durch die bei dem Verf. angewandte hohe Temperatur zum Teil ausgeglichen. Die wahre Erhitzungsdauer im Erhitzer des Versuchsapparats betrug für den Fünfminutenbetrieb durchschnittlich nur $\frac{1}{2}$ Minute, für den Fünfzehnminutenbetrieb nur $2\frac{1}{2}$ Minuten. Hieraus ergibt sich, dafs bei dem Verf. eine kürzere Erhitzungsdauer, wie sie der Fünfminutenbetrieb bietet, sowie Temperaturen unter 100° nicht angängig sind. Die Bedienung des App. erwies sich zwar als verhältnismäfsig einfach, erforderte aber, besonders beim Beginn und beim Ende des Betriebes, zur Vermeidung von Fehlern ein nicht unerhebliches Mafs von Aufmerksamkeit.

Zu gunsten des KLEEMANN'schen Verf. heben Vf. hervor, dafs die zu den Vers. benutzte Milch nicht frisch u. fast regelmäfsig stark mit Bakterien verunreinigt u. die ungleichmäfsige Haltbarkeit der erhitzten Milch wahrscheinlich hauptsächlich davon abhängig war. Frischeres u. reineres Material würde günstigere Ergebnisse veranlassen haben. Wenn in den Molkereien streng darauf gehalten wird, dafs die Rohmilch so frisch wie möglich zum Pasteurisieren kommt, u. dafs die erhitzte Magermilch nach ausreichender Kühlung rechtzeitig zurückgeliefert wird, um innerhalb der nächsten 24 Stdn. ihre Verwendung finden zu können, wird auch das KLEEMANN'sche Verf. Befriedigendes leisten. (Arbb. Kais. Ges.-A. 14. 53—70.) PROSKAUER.

Hilger und Juckenack, *Veränderungen des Kaffees beim Rösten*. (Rev. intern. falsific. 11. 51. — C. 97. I. 775.) HEFELMANN.

G. Baumert, *Passburg'sche Trockenmilch*. Dieses Präparat ist ein schwach gelbliches, gröberem Roggenmehl ähnliches, leichtes, fast geruchloses Pulver. Es zeigt folgende Zusammensetzung:

W.	N-Subst.	Fett	Milchzucker	Asche
5,4	26,24	27,30	35,31	5,75

Dieses Pulver soll, mit W. angerührt u. aufgekocht, Milch liefern. Vf. konnte diesen Effekt nicht vollständig erreichen, da sich stets ein Teil der Eiweissstoffe wie des Fettes abschied. Dagegen läfst sich das Milchpulver zur Bereitung von Suppen, Kakao etc. gut verwenden.

Außerdem stellt dieselbe Fabrik aus ihrem Milchpulver unter Zusatz von Zucker, Kakao etc. Plätzchen her. Die Präparate halten sich Jahre lang unverändert. (Z. angew. Ch. 1898. 297—98. 29/3. Halle a. S. Physiolog. Lab. des landwirtschaftl. Inst. d. Univ.) MEYER.

Karl Pannwitz, *Der Nährwert des Soldatenbrotes*. Die sehr umfangreichen Vers. des Vf.'s gipfeln in den Sätzen, dafs das bisherige Soldatenbrot einer Verbesserung sehr wohl fähig ist. Eine solche kann in wirksamer Weise weder durch oberflächliche Schälung allein, bei grober Vermahlung in bisheriger Art, noch durch Schälung in Verb. mit der Anwendung feiner Kunstmühlensiebe erzielt werden, solange man an dem bisherigen geringen Kleieauszug von 15%, des Aufschüttgutes festhält. Wohl aber ist dies durch Anwendung feiner Siebe u. Erhöhung des Kleieauszuges von 15 auf 25%, erreichbar. Der Einflufs der Schälung auf die Ausnutzung ist nur gering u. wird bei weitem überwogen von der Wirkung gröberer oder feinerer Siebe u. von der Höhe des Kleieauszuges. Der Wert eines Mehles wird im wesentlichen durch die mehr oder weniger vollständige Abscheidung der Kleie bedingt. Letzteres ist auch im feinstvermahlenden Zustande kein für den Menschen geeignetes Nahrungsmittel. Schrotbrote bezeichnet Vf. für die Massenernährung im allgemeinen und für die Armee speziell als ungeeignet. Am schlechtesten von allen Broten wird das neue russische Kornbrot, Patent GELINCK, ausgenutzt.

Von Analysen seien folgende hier wiedergegeben:

	Wasser. Prozente	Proteine. Prozente	Fett. Prozente	Asche. Prozente	NaCl. Prozente
Berliner Soldatenbrot	38,78 39,04	9,19 9,57	1,27 0,78	3,098 2,57	0,538 0,36
Aus grobem Roggenmehl von geschältem Korn mit 7,5% (statt 15%) Kleieauszug	35,58	9,95	1,09	2,828	0,72
Desgleichen mit 15% Kleieauszug	38,57	9,19	0,43	2,25	0,59
Aus fein vermahlenem Roggenmehl (Kunstmehl) von geschältem Roggen aus Magdeburg mit ca. 11% Kleieauszug	38,13 38,31	11,48 10,61	0,41 0,74	1,76 2,97	0,11 0,32
Aus feinem Roggenmehl (Kunstmehl) von ungeschältem Roggen	37,83	9,63	1,06	2,25	0,52
Aus fein vermahlenem Roggenmehl (Kunstmehl) von ungeschältem Korn mit 25% Kleieauszug	36,93	9,19	0,18	1,985	0,42
Weizenzwiebacksmehl mit 30% Kleieauszug	37,45	11,70	0,48	1,71	0,28
Westfälisches Schwarzbrot	38,63	9,08	1,41	2,15	0,17
Russisches Kornbrot GELINCK's Patent	32,59 41,39	10,80 11,95	1,32 1,61	2,43 2,92	0,39 0,63

(Diss. Berlin. 25/2. Hyg.-chem. Lab. kais. Wilhelmsakad. f. militärärztl. Bild.-Wes. Berlin.)

PROSKAUER.

Karl Förster, *Der Nährwert des Rindfleisches bei den gebräuchlichen Zubereitungsarten*. Die Unters. erstreckten sich auf Fleisch im rohen Zustande, in Butter oder auf dem Rost gebraten, als Suppenfleisch mit k. u. sd. W. angesetzt, als Pökel- u. Rauchfleisch.

Das magere Rindfleisch enthält im Mittel 75,15% W., 13,11% N, 7,65% Fett und 4,31% Asche. Bei den gebräuchlichsten Zubereitungsarten hatte dasselbe keinen nennenswerten Verlust an Eiweiß erlitten. Der Fettgehalt beim Hinterschenkelstück schwankt zwischen 4,85—12,03%, beim Schulterstück zwischen 3,57 und 16,55%. — Die Ausnutzungsverss. ergaben, daß der Weißwein vorteilhaft als Getränk zur Mahlzeit war, indem er im Vergleich zum Biere die Produktion der in Ä. l. Substanzen u. Mineralbestandteile von seiten des Darmes erheblich herabsetzt u. einen günstigen Einfluß auf das subjektive Befinden ausübt. (Vf. empfiehlt die Abgrenzung der Versuchsfäzes mit Schrotbrot. Das Charakteristikum des Milch- und Käsekotes ist nicht immer die hellgelbe Farbe, sondern vor allem die seifenartige Konsistenz; nur so sind tiefbraune Milchfäzes als solche unverkennbar.) — Der Fleischkot enthält im

Mittel 6,82% N, 10,39% Fett und 14,33% Asche. Bei reichlicher Fleischnahrung wurde im Urin Harns. und N bedeutend vermehrt gefunden; es trat Indican auf. Das Fleisch wurde von den Versuchspersonen, in kleineren u. häufigeren Mahlzeiten genommen, besser ausgenutzt, als bei großen und wenigen Mahlzeiten. Die absolute Ausnutzung des Rindfleischs war durchaus gut; der Verlust betrug in Prozenten an N 3,74%, an Trockensubstanz 6,92%, Fett 14,5%, Asche 16,19%. Das Fleisch vom Schulterstück wurde um 1—2% besser verwertet, als das vom Hinterschenkelstück.

Nach dem Grade ihrer Ausnutzung ordnen sich die Zubereitungsarten wie folgt: Rauchfleisch, Braten, Suppenfleisch mit *ad. W.* angesetzt, rohes Fleisch, Pökelfleisch, geröstetes Fleisch und Suppenfleisch mit *k. W.* angesetzt. (Diss. Berlin. 2/11. 1897. Hyg.-chem. Lab. d. Kaiser-Wilhelmsakad. f. militärärztl. Bild.-Wes. Berlin.) PROSK.

L. Wacker, *Über Fleischkonservierung*. Mittels des in Fig. 101 und 102 gezeichneten App. kann an der Oberfläche sterilisiertes, rohes Fleisch lange Zeit unverändert, für jede Zubereitung geeignet aufbewahrt werden. Die (patentamtlich geschützte) Konservierungsbüchse wird zweckmäßig aus emailliertem Eisenblech dargestellt: *b* ist eine cylindrische Büchse, welche etwa in der Mitte einen abnehmbaren, mit Bajonettverschluss befestigten, perforierten Zwischenboden *p* besitzt. Die Büchse ist mit einem Deckel *d* versehen, der außerhalb bis gegen die Mitte von *b* übergreift.

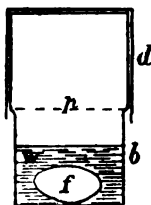


Fig. 101.

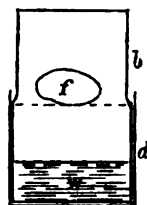


Fig. 102.

Das Verf. bei der Konservierung ist folgendes: Man gießt in die emaillierte Büchse bis zur unteren der eingedrückten Marken eine 20%ig. Salzlag. und fügt bis zur dicht daran liegenden nächsten Marke Essig (pro 1 l Salzlag. 200 ccm Essig) hinzu. Das Ganze wird bei eingelegtem Siebboden *p* und aufgesetztem Deckel zum Kochen erhitzt. Hierauf wird Deckel und Siebboden abgenommen und das Fleisch so in die heiße Fl. gelegt, daß es von derselben überall bespült wird. Nun wird der Siebboden in der Weise eingesetzt, daß er von den eingedrückten Narben (Bajonettverschluss) gehalten wird, und der App. mit dem Deckel verschlossen. Unter zeitweiligem Umschwenken läßt man ihn 10—15 Minuten stehen (s. Fig. 101). Nach Ablauf genannter Zeit wird die ganze Büchse umgekehrt (s. Fig. 102). In dieser Lage bleibt der Apparat bis zum Gebrauche des Fleisches an beliebigem Orte ruhig stehen. Das Fleisch befindet sich bei dieser Art der Konservierung in einem sterilen Raum außerhalb der Fl., während die Kochsalzessiglase den luftdichten Verschluss herstellt. (Chem.-Ztg. 22. 298. 13/4.) HESSE.

Kellermann, *Safran zur Imitation von Rauchfleisch*. Verdächtige Schweinsrippchen zeigten oberflächlich intensiv gelbes Bindegewebe, während die übrigen Theile die Farbe des gewöhnlichen Rauchfleischs aufwiesen. Das alkoh. Extrakt war intensiv gelb. Erst die Unters. der verwendeten Farbstofflag. ergab, daß es sich um eine Färbung mit Safranlag. handelte. (Z. Unters., Nahr. u. Genussm. 1898. 247. April Lindau.) HEFELMANN.

R. Kayser, *Über den Wassergehalt stärkeemehlhaltiger Würstwaren*. In dem Jahresbericht eines städtischen Untersuchungsamtes (vgl. Pharm. Centr.-H. 39. Nr. 2) wird behauptet: „daß, da das Stärkemehl bei der Kleisterbildung bis zu seinem 40-fachen Vol. W. zu binden im stande sei, der Wurst durch den Stärkezusatz gleichzeitig eine erhebliche Wassermenge einverleibt werde, ohne daß dies der Wurst äußerlich anzusehen wäre“. Vf. weist diese Behauptung als irrig u. als längst widerlegt zurück. H. TRILLICH zeigte bereits 1887 in einwandfreier Weise, daß der Stärke-mehlzusatz bei der wasserbindenden Kraft der Wurst überhaupt nicht in Betracht kommt, und daß auch ohne Stärkemehlzusatz ein enormer Wasserzusatz zur Wurst möglich sei; fand er doch in stärkeemehlfreien Würsten bis zu 76,5% W. Vf.'s Erfahrungen stimmen mit TRILLICH's Beobachtungen vollkommen überein. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 4. 297—98. 8/4. Nürnberg.)

HEFELMANN.

G. Wirtz, *Eine neue Kaffeeälschung*. Unter dem Handelsnamen „gew. (aschener) Santoskaffee“ kommt Kaffee in den Handel, der angeblich zum Trocknen mit Sägemehl zentrifugiert wird. Der Hauptzweck liegt nach Vf.'s Ansicht jedenfalls darin, den Schnitt der Bohnen mit hellem Sägemehl auszufüllen, wodurch der Schnitt ein schön weißes Aussehen erhält, und der Kaffee pro Pfund etwa 15—25 Pfennig im Werte steigt. (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. 1898. 248. April. Mülheim a. Rh.)

HEFELMANN.

A. Ruffin, *Die Cichorie, ihre Veränderungen und Verfälschungen*. Schlecht bereitete Cichorie verdorbt sehr schnell und zeigt dann starke Schimmelbildung (*Penicillium glaucum* und *Aspergillus glaucus*). Zur Handelsanalyse von Cichorie empfiehlt Vf. folgenden Gang. 1. In warmem Wasser lösliche Stoffe. 15 g bei 100° getrockneter Cichorie werden im Mörser nach und nach mit 150 ccm W. verteilt und zerrieben und dann $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Anfangs ist auf das Schäumen zu achten. Man läßt erkalten, giebt das Ungelöste auf ein tariertes Filter, wäscht mit sd. W. aus und trocknet Filter samt Unl. bei 100°. — 2. Bei 100° flüchtige Stoffe. Man erhitzt 20 g Cichorie im Luftstrom bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. — 3. Asche. Man verascht 10 g vorgetrocknete Cichorie in der Muffel bei beginnender Rotglut und notiert außer dem Gewicht auch die Farbe der Asche. — 4. In Wasser unlösliche Asche. Man zieht die Gesamtasche mit sd. W. aus und wägt das Unl. nach abermaligem Veraschen. — 5. In HCl unlösliche Asche. Man verrührt den Rückstand von 4. mit HCl zu einem dünnen Brei und trocknet diesen bei 100° ein, nimmt darauf die M. mit W. 1 : 10 verd. HCl auf, filtriert und wägt das Unl. nach dem Trocknen.

Zehn typische Cichorienproben aus dem Handel gaben folgende Grenz- u. Mittelzahlen:

	In W. l. Stoffe bei 100°	Flüchtige Stoffe bei 100°	Gesamt- Asche	In W. unlös. Asche	In HCl unlös. Asche
Maximum, Prozente	69,90	13	13,76	11,25	10,12
Minimum, „	65,40	5,10	4,0	1,92	0,83
Mittel, „	67,25	11,40	7,22	5,80	4,93

Von 133 Cichorienproben, die ohne Auswahl dem Handel entnommen wurden, waren vier verdorben, 47 ergaben normalen Aschegehalt, 82 waren verfälscht. Der Aschegehalt stieg infolge von zugesetzten Erden bis auf 43,2%, andere wiesen Zusätze von Kaffeemark, Leguminosensamen oder Eicheln oder kombinierten Fälschungsmitteln auf, deren Natur u. Mikr. unschwer zu erkennen war. Andere, vielfach in

Spezialwerken aufgeführte Fälschungsmittel waren nicht nachzuweisen. (Ann. Chim. anal. appl. 3. 114—19. 15/4.) HEFELMANN.

Max de Nansouty, Verfälschung des Kaffees. Grüner Kaffee wird häufig mit haviertem Kaffee vermischt und dann mit Farbstoffen geschönt, oder es wird un-
ausgelesene Ware für ausgelesene Ware verkauft. Endlich stellt man künstliche
Kaffeebohnen aus Thon her, oder man vermehrt das Gewicht schlecht getrockneter
Kaffees, indem man denselben Wasserdampf absorbieren läßt. Zu gebranntem Kaffee
wird vielfach, wie angegeben, verfälschter Rohkaffee benutzt. Zur Gewichtser-
mehrung dienen Wasserdampf oder Zusätze von Fett, Eiern, Zucker, welche durch
Karamelisation gebrannte Kaffees von sehr gefälliger Farbe liefern. Aus Bruch-
stücken von gebranntem Kaffee u. geröstetem Mehl bereitet man künstliche Bohnen.
Gemahlener Kaffee wird mit allen möglichen Surrogaten vermischt, selbst mit Kehrlicht.
(Rev. intern. falsific. 11. 37. März/April.) HEFELMANN.

de Molinairi, Fälschungen in Belgien. 1. Futtermittel. *Leinmehl* war mit
Abfällen von Mehl, *Baumwollsamemehl* und *-kuchen* mit sehr viel Baumwollfasern
vermischt, gedörrtes *Mais* mit 1—15% Erdnussschalen verfälscht. *Gerstenmehl* zeigte
Mehltau u. Brandsporen, *Mais* war verdorben. Sogen. Pondéine besteht aus Weizen-
mehl, Spreu, Buchweizen, Maisbruch und kleinen Stücken getrockneten Blutes. —
2. Nahrungsmittel. *Butter* war mit 30—75% Margarine verfälscht, *Milch* mit
20% W. *Senf* enthielt Mehl und Curcuma; *Buchweizenmehl* war mit Weizenmehl
versetzt, *Hefe* mit Kartoffelstärke, *Äpfelsirup* mit Rübenzuckersirup, *Nelkenöl* mit
viel Sesamöl. *Wein* war übermäßig gegipst, *Cichorie* zu reich an Mineralstoffen,
konservierte Tomaten waren verdorben. (Rev. intern. falsific. 11. 35. März/April.
Liège. Analyt. Staatslab.) HEFELMANN.

A. Lam, Fälschungen in Holland. Zu beanstanden waren im Jahre 1897 fol-
gende Lebensmittel: Vollmilch, Magermilch, Butter, Speisefette, Mehl, Hefe, Brot,
Gewürze, Kakao, Zucker und Fruchtkonserven. — Bei Vollmilch ging die Zahl
der Verfälschungen von 49% im Jahre 1897 auf 3,3% im Jahre 1897 zurück. Stall-
proben während des ganzen Jahres zeigten:

Vollmilch	D ¹⁵ .	Fett	Fettfreie		Milch- zucker	Milchs.	D. der Trocken- substanz
			Trocken- substanz	Trocken- substanz			
Minimum	1,0285	2,94	11,00	7,85	4,57	0,135	1,0267
Maximum	1,0331	4,90	13,52	9,21	5,33	0,22	1,0356.

Im Laboratorium aus Stallproben bereitete Magermilch ergab:

Magermilch	D ¹⁵ .	Fett	Trocken-		Milchzucker	Milchs.	Gefrier- punkt
			substanz	substanz			
Minimum	1,0336	0,5	8,70	4,28	0,14	0,552	
Maximum	1,0351	1,60	9,20	5,20	0,18	0,558.	

Buttermilch.	Fettfreie		Milchzucker	Milchs.
	Trockensubstanz	Trockensubstanz		
Minimum		8,9	2,82	0,31
Maximum		9,5	4,70	0,945.

Butter aus Stallprobenmilch, im Laboratorium erbuttert:

	D ¹⁰⁰ . (KÖNIG)	REICHERT-MEISSL'sche Zahl	Ver- seifungszahl
Minimum	0,8653	20,1	222
Maximum	0,868	28,9	235,5.

Der Gefrierpunkt der Milch scheint mit zunehmendem Säuregrad zu fallen.
(Forts. folgt.) (Rev. intern. falsific. 11. 38—42. März/April. Rotterdam. Städt. Lab.)

HEFELMANN.

Analytische Chemie.

Berthelot, Über die Absorption von Sauerstoff durch Kaliumpyrogallat. Bei der Absorption von Sauerstoff durch Kaliumpyrogallat entwickeln sich unter bisher nicht genau bekannten Bedingungen gewisse Mengen von Kohlenoxyd, welche die Ergebnisse der Gasanalysen zuweilen störend beeinflussen. Vf. studiert daher diese Rk. u. den Einfluss der verschiedenen Bedingungen, als da sind: einmalige oder progressive Zuführung des Sauerstoffes, Temperatur, Geschwindigkeit, Verdünnung, relative Verhältnisse von Pyrogallol und Sauerstoff, auf dieselbe. Aus diesen Studien ergibt sich, daß man die B. von Kohlenoxyd in merklichen Mengen vermeiden kann, wenn man in stark alkal. Lsg. u. mit so viel Pyrogallol arbeitet, als nötig wäre, um vier- bis fünfmal soviel Sauerstoff, als vorhanden ist, zu absorbieren. Zu diesem Zwecke verwendet man eine konz. Lsg. von Pyrogallat, zu welcher man bei der Rk. entweder konz. wss. KOH oder Ätzkali in Stücken zusetzt. Erreicht die Einw. von Sauerstoff aus Pyrogallat ihr Ende, so werden auf jedes Mol. Pyrogallol 3 Atome Sauerstoff aufgenommen; die hierbei entstehenden Prodd. wird Vf. demnächst erörtern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1066—72. 12/4.) FROMM.

James F. Norris u. Henry Fay, Jodometrische Bestimmung des Tellurs. Tellurige S. wird von Kaliumpermanganat zu Tellurs. oxydiert nach der Gleichung:



Das Mangandioxyd fällt hierbei nicht aus, sondern bleibt in Lsg., wahrscheinlich verbunden mit der Tellurs. Fügt man zu einer solchen Lsg. Jodkalium und Schwefels., so wird eine äquivalente Menge Jod frei:

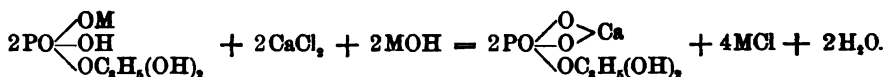
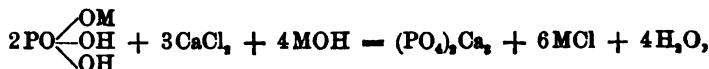


Ist dagegen ein Überschufs von Permanganat zugegen, so wird eine größere Jodmenge in Freiheit gesetzt:



Dies Verhalten kann man für eine Titration der tellurigen S. benutzen. Man setzt erst eine bestimmte überschüssige Menge Kaliumpermanganat und dann Jodkalium und Schwefels. hinzu u. titriert nun das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Subtrahiert man die verbrauchte Thiosulfatmenge von derjenigen, welche erforderlich gewesen wäre, wenn das gesamte Permanganat als solches Jod freigemacht hätte, so zeigt das Defizit, wieviel Permanganat zur Oxydation der tellurigen S. erforderlich und wieviel von letzterer mithin vorhanden war. Die Oxydation muß in verd. k., stark alkal. Lsg. vorgenommen werden, da sonst Tellurs. durch Jodwasserstoffs. reduziert werden kann. Das Verf. kann auch zur Selenbestimmung gebraucht werden, doch stehen hier einfachere Methoden zur Verfügung. (Amer. Chem. J. 20. 278—83. Januar. Boston. Chem. Lab. of the Massachusetts Inst. of Techn.) POSNER.

H. Imbert u. J. Pagès, Kritische Studie über die Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Glycerophosphate. Der eine der Vf. hat in Gemeinschaft mit ASTRUC (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1039; C. 98. I. 194) ein Verf. zur Titration von Glycerinphosphors. und ihre Salze angegeben. Hierbei hatte sich ergeben, daß sich die Glycerinphosphors. ebenso verhält wie die Phosphors. selbst. Jetzt finden die Vf., daß man mit Hilfe von Chlorcalcium Phosphate neben Glycerophosphaten bestimmen kann. Während nämlich die Monometallsalze beider SS. an sich zur Neutralisation gegen Phenolphthalein noch ein Mol. Alkali verbrauchen, ist dieser Verbrauch bei Ggw. von Chlorcalcium für Phosphate 2 Moleküle, für Glycerophosphate dagegen nur 1 Molekül, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



Wenn man jedoch ein Monometallphosphat bei Ggw. von Chlorcalcium mit Alkali gegen Phenolphthalein titriert, so verbraucht man mehr als 2 Mol. Alkali, weil die eingetretene Rosafärbung infolge der B. von Polycalciumphosphaten immer wieder verschwindet. Dies kann man folgendermaßen vermeiden. Man setzt zu der Phosphatlg. einen Überschuss von Chlorcalcium und neutralisiert mit einer S. gegen Helianthin. Dann setzt man Phenolphthalein und eine abgemessene überschüssige Menge Alkali zu und neutralisiert nun den Überschuss mit Normals. Die Methode giebt gute Resultate, wenn die Menge der Phosphate mehr als 5% beträgt. Bei Ggw. von Boraten und Silikaten ist die Methode nicht anwendbar. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 378—84. 15/4.)

POISNER.

Harry Brearley, Trennungen von Chromsäure. Frisch gefällte Thonerde nimmt beträchtliche Mengen Chroms. aus deren Lsg. auf. Um den Nd. von Chroms. frei zu erhalten, muß man die Thonerde mit einem großen Überschuss von Alkali, und zwar am besten von Natriumcarbonat fällen. Dabei bleibt aber Thonerde teilweise gelöst. Wenn man sie aus dem Filtrat durch Ansäuern u. Neutralisieren fällt, darf man sie nicht auf demselben Filter wie die Hauptmenge der Thonerde sammeln, weil sonst Chroms. von der Thonerde aufgenommen wird. Durch Natriumphosphat wird die Thonerde nur bei Anwendung eines großen Überschusses des Fällungsmittels vollständig niedergeschlagen. (Chem. News 77. 179—80. 22/4.)

BODLÄNDER.

Paolo Antonio Lamanna, Bestimmung des Eisens im Kupfersulfat des Handels. Vf. titriert das Ferrosalz im Kupfersulfat mit Kaliumpermanganatlsg., behandelt die titrierte Fl. mit Zink, filtriert vom ausgeschiedenen Kupfer ab und titriert abermals mit Permanganat. (Boll. Chim. Farm. 37. 231—32. 15/4.)

FROMM.

F. A. Gooch u. M. Austin, Bestimmung des Mangans als Sulfat und als Oxyd. Die Bestimmung des Mn als wasserfreies Sulfat ist durch ROSE's Einwände in Miskredit gebracht worden, VOLHARD erhielt durch kompliziertes Arbeiten befriedigende Resultate, während jetzt durch die Vf. auf einfache Weise dasselbe erreicht wird. Bei ihren Unterss. gingen die Vf. von dem käuflichen Manganchlorid aus, reinigten dasselbe u. bestimmten den Gehalt seiner Lsg., indem sie aus einem Teil derselben Silberchlorid niederschlugen. Ein Teil der Lsg. wurde vermittle einer Bürette in einen Platintiegel gebracht u. mit einem reichlichen Quantum Schwefels. versetzt.

Hierauf wurde das W. auf dem Wasserbad abgedampft, der Platintiegel in einen weiteren Porzellantiegel so gesetzt, daß die beiden Boden sich nicht berühren, u. das Ganze über dem Bunsenbrenner bis zur Rotglut erhitzt. Das so gewonnene wasserfreie Sulfat liefs das Mn ebenso befriedigend berechnen, wie sich letzteres aus dem Ag-Nd. feststellen läfst. — Die Methode, Mn aus Mn_2O_3 zu bestimmen, galt für noch unzuverlässiger als die mit $MnSO_4$. Hieran war der beim Erhitzen leicht hinzutretende Sauerstoff schuld. Die Vff. hielten denselben zunächst ab, indem sie über den Schmelztiegel einen anderen stülpten, später nahmen sie das Glühen mit gleich günstigem Erfolg einfach in der Oxydationsflamme eines starken Bunsenbrenners vor. Im allgemeinen wurden auf diese Weise günstige Erfolge erzielt, namentlich wenn das geglühte Oxyd mit Salpeters. befeuchtet und erneut geglüht wurde, wegen sich aber doch hin u. wieder zeigender Unregelmäßigkeiten, empfehlen die Vff. mehr die Bestimmung des Mn aus dem wasserfreien Sulfat. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 5. 209—14. Kent Chemical Lab. Yale Univ.) HAZARD.

A. Liebrich, *Methode zur Bestimmung geringer Mengen von Blei in Leitungswasser*. Man dampft das Wasser nach Ansäuern mit Essigs. ein, leitet H_2S ein und führt das unreine PbS durch Veraschen und Behandeln mit einigen Tropfen HNO_3 und H_2SO_4 in unreines $PbSO_4$ über. Nunmehr wird durch Erwärmen mit einigen Kubikzentimetern 1:10 verd. KOH-Lsg. das $PbSO_4$ gel., die filtrierte Lsg. auf 20 ccm verd. und nach Zusatz von 2 ccm frisch bereitetem Schwefelammon die erhaltene Braunfärbung verglichen mit gleichen Vol., die durch Verd. einer Lsg. von $PbSO_4$ in KOH-Lsg. — die zweckmässig in 10 ccm 1 mg Pb. enthält — erhalten wurden. 1 ccm solcher Lsg., auf 20ccm gebracht und mit 2 ccm Schwefelammon versetzt, giebt noch eine klare kräftige Braunfärbung, die 0,1 mg Pb entspricht. Nach diesem kolorimetrischen Vergleiche wird die verglichene Lsg. erwärmt, das zusammengeballte PbS filtriert, unter Zusatz von etwas Essigs. ausgewaschen, in Porzellanschälchen verascht und als $PbSO_4$ nach Behandlung mit HNO_3 und H_2SO_4 gewogen. Die Resultate beider Verff. sollen übereinstimmen. (Chem.-Ztg. 22. 225. 23./3. Gelsenkirchen. Lab. Vfs.) HEFFELMANN.

K. B. Lehmann, *Zur Abwehr. Erwiderung auf: „Über die Bestimmung des Kupfers in Vegetabilien von V. Vedrödi*. Vf. wendet sich gegen die von VEDRÖDI in der obengenannten Arbeit (Chem.-Ztg. 22. 103; C. 98. I. 635) an seinen Unterres. geübte Kritik. Vf. hält die Resultate seiner Analyse aufrecht, ebenso die Brauchbarkeit der Methode, die er durch quantitativen Nachweis bekannter Mengen von Kupferverb. geprüft habe, dagegen habe er bei einer Nachprüfung die Analysen VEDRÖDI's als falsch befunden. Die ihm von demselben untergelegten Ansichten über die Giftigkeit kleiner Kupfermengen entsprechen durchaus nicht seiner wirklichen Meinung. Experimentelles Material enthält die vorliegende Arbeit nicht. (Chem.-Ztg. 22. 296. 13/4. Würzburg. Hygien. Institut.) POSNER.

A. Soldaini und E. Bertè, *Über eine Arbeit mit dem Titel: Neue Methode zur Entdeckung von Verfälschungen des Citronenöls mittels Terpentinsöls*. Vff. verteidigen ihre Methode gegenüber der von MANCUSO-LIMA (S. 477) gegebenen und halten das eigene Verf. für das beste. (Boll. Chim. Farm. 37. 225—30. 15/4. Messina.) FROMM.

A. Villiers und M. Bertault, *Untersuchungen über die Milch. — Bestimmung der Verdünnung*. Vf. will zum Nachweis der Verdünnung die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens der Molken benutzen. Es zeigte sich nämlich, daß die Molken von normaler Milch stets annähernd das gleiche Lichtbrechungsvermögen zeigen, entsprechend ca. 40 Grad des Oleorefraktometers. (Mon. scient. 12. I. 270 bis 271. April.) MUHLERT.

B. Studer, *Nachweis von Aceton im Harn.* Die LEGAL'sche Nitroprussidnatriumrk. ist brauchbar bei 0,1 oder mehr Prozenten Aceton, aber bei den im Urin vorkommenden Mengen läßt sie häufig im Stiche. Auch die Methode von LIEBKOWSKY und DRAGENDORFF, beruhend auf der Überführung des Acetons im Hardestillate in Jodoform, ist nicht sicher und fällt nicht immer eindeutig aus. Vf. kombiniert beide Verff., indem er von 50 ccm Urin, mit 5 ccm verd. Schwefels. versetzt, in einem Siedekölbchen 3 ccm abdestilliert u. das Destillat in einem über das Abfußrohr des Kölbchens gesteckten u. mit W. gekühlten Reagenscylinder auffängt. Das Destillat versetzt man mit 6—10 Tropfen frisch bereiteter 10%iger Nitroprussidnatriumlsg. und 1—2 Tropfen Natronlauge. Ggw. von Aceton giebt sich durch die purpurrote Färbung zu erkennen; bei Abwesenheit desselben wird die Fl. gelblich bis orange. Wenn bei geringen Acetonmengen die Rk. nicht sicher ausfällt, soll man 6—8 Tropfen Eg. zusetzen; die weinrote Färbung beweist dann die Ggw. von Aceton. — Um Störungen in der Rk. durch Schwefelwasserstoff zu verhüten, ist es erforderlich, die Destillate, namentlich nicht mehr frischer Urine, mit Bleipapier (Hineinhalten in die Dämpfe) zu prüfen. Ebenso ist die vorherige Unters. auf Acetessigsäure angezeigt. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 36. 149—51. 9/4. Bern.) FROMM.

Enrico Rimini, *Über den Nachweis von Formaldehyd in Nahrungsmitteln.* Formaldehyd wird mehr u. mehr als Konservierungsmittel verwendet, ist aber nicht indifferent gegen den menschlichen Körper. Es liegt daher ein Interesse vor, geringe Mengen dieses Aldehyds in Nahrungsmitteln nachweisen zu können. Vf. veröffentlicht zu diesem Zwecke zwei außerordentlich empfindliche Farbenrk., welche nur für Formaldehyd charakteristisch sind, mit keinem anderen Aldehyd eintreten und sich zum Nachweis des Formaldehyds speziell in der Milch eignen. Versetzt man 15 ccm einer sehr verd. Formaldehydlsg. mit 1 ccm verd. Phenylhydrazinchlorhydratlsg., dann mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten Nitroprussidnatriumlsg., endlich mit konz. NaOH, so erhält man eine Blaufärbung, welche nach langer Zeit in Rot übergeht und in der Milch noch bei Ggw. von $\frac{1}{200000}$ Formaldehyd erkennbar ist. — Versetzt man das oben erwähnte Gemenge von Formaldehyd und Phenylhydrazinchlorhydrat mit Eisenchlorid u. dann mit konz. HCl, so entsteht eine Rotfärbung, welche später in Orange gelb übergeht. (Ann. di Farmacol. 1898. 97—101. März. Rom. Dir. generale dell' Amministr. Civile Laborat. della Sanita Publica.) FROMM.

Enrico Rimini, *Über die Verwendbarkeit der von Louis Simon für das Phenylhydrazin vorgeschlagenen Reaktion.* Die von SIMON (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 483; C. 98. I. 617) für das Phenylhydrazin vorgeschlagene Rk. in Ggw. von Trimethylamin, Nitroprussidnatrium und NaOH gleicht sehr der Rk., welche Vf. unter Verwendung von Formaldehyd statt Trimethylamin erhalten hat. Da nun die Präparate von Trimethylamin ihrer Entstehung nach Formaldehyd enthalten können, so kontrolliert Vf. die Angaben von SIMON darauf hin. Es ergibt sich, daß Trimethylaminpräparate, welche die Rk. von SIMON geben, nach dem Ansäuern destilliert ein Destillat liefern, mit welchem die Rk. gleichfalls eintritt; es ergibt sich ferner, daß ganz reines, aus dem Salz dargestelltes, Trimethylamin die SIMON'sche Rk. nicht giebt. Demnach wird die Rk. des Phenylhydrazins, die SIMON angiebt, nicht durch die Ggw. von Trimethylamin, sondern durch die von Formaldehyd hervorgerufen. (Ann. di Farmacol. 1898. 102—3. März. Rom. Dir. generale dell' Amministr. Civile Labor. della Sanita Publica.) FROMM.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band I.

Nr. 22.

1. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Meyer Wildermann, *Dalton's Gesetz in Lösungen.* (Z. physik. Ch. 25. 711 bis 721. 29/4. Oxford. — C. 97. II. 89. 459.) BODLÄNDER.

Alfred Coehn, *Über ein Gesetz der Elektrizitätserregung.* Für die Strömungselektrizität können wir den Ladungssinn u. die Potentialdifferenz aus der Lösungstension der Metalle, der Beweglichkeit der Ionen etc. mit Hilfe der von NERNST entwickelten Theorien vorausberechnen. Von der Strömungselektrizität unterscheidet der Vf. die Verschiebungselektrizität, welche auftritt, wenn andere Stoffe als Metalle mit Fll. oder festen Körpern in Berührung gebracht werden. Hierbei kommt die Elektrizitätserregung nicht dadurch zu stande, daß Elektrizität transportierende Teile aus dem einen Stoff in den anderen hineinströmen. Während für die Strömungselektrizität die Spannungsreihe der Metalle durch ihre Lösungstension gegeben ist, fehlte bisher ein Mittel, die Berührungselektrizität nicht metallischer Stoffe aus anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften abzuleiten. Der Vf. fand, daß Sinn und Größe der Ladung bei der Berührung zweier nichtmetallischen Stoffe durch die relative Größe ihrer Dielektrizitätskonstanten bestimmt ist. Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei der Berührung mit Stoffen von niedriger Dielektrizitätskonstante. Dies gilt bei der Berührung von festen Stoffen miteinander, mit Fll. und von unmischbaren Fll. mit einander. Diamant hat von allen festen Körpern die größte Dielektrizitätskonstante u. ladet sich gegen andere feste Körper immer positiv. Wasser hat die größte Dielektrizitätskonstante von sämtlichen Stoffen und wird daher bei Berührung mit einem anderen Stoff immer positiv. Läßt man Fll. durch kapillare Sprünge in Glasröhren hindurchtreten, so laden sich diejenigen Fll., deren Dielektrizitätskonstante größer ist als die des Glases, positiv, alle anderen negativ. Da Schwefel eine kleinere Dielektrizitätskonstante hat als Glas, so laden sich diejenigen Fll., deren Dielektrizitätskonstante größer als die des Schwefels und kleiner als die des Glases ist, gegen Schwefel positiv, gegen Glas negativ. Bringt man Terpentinöl in W., so daß Tröpfchen desselben in W. suspendiert sind, so bewegt sich das W. gegen den negativen, das Terpentinöl oder allgemein Stoffe mit kleinerer Dielektrizitätskonstante als das Medium gegen den positiven Pol. Warmes W. hat eine geringere Dielektrizitätskonstante als k. W.; es ladet sich dem entsprechend gegen k. W. negativ. (WIEDEMANN's Ann. 64. 217—32. Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) BODLÄNDER.

Alfred Coehn, *Über Elektrostenolyse.* In einer früheren Arbeit (vgl. vorst. Ref.) hat der Vf. gezeigt, daß sich bei der Berührung von W. mit Glas ersteres positiv, letzteres negativ lädt, weil die Dielektrizitätskonstante des W. größer ist als die des Glases. Enthält das W. einen Elektrolyten, so müssen die Kationen auf dem Glase eine elektrische Doppelschicht bilden. Elektrolysiert man eine Lsg., in der sich ein gläsernes, von feinen Sprüngen durchzogenes Diaphragma befindet, so wird durch den Strom das Anion aus der Nähe der Glasoberfläche entfernt. Von dem Kation wird die kleine Menge, die in der Doppelschicht enthalten ist, durch die Ladung des Glases neutralisiert. Ist das Kation ein Metall, so muß sich somit in dem Sprung eine kleine Menge Metall abscheiden. Diese Metallabscheidung kann direkt nicht

wahrnehmbar sein, weil wegen der großen Elektrizitätsmengen, die den Metallionen anhaften, durch die Ladung des Glases nur eine minimale Menge Metall abgeschieden werden kann. Unter bestimmten Umständen kann sich aber die Menge des Metalls vermehren.

Das zuerst abgeschiedene Metall fungiert als Mittelleiter, so daß seine der Kathode zugewandte Seite als Anode, die andere als Kathode dient. Gewisse Metalle werden durch den Strom an der Kathode niedergeschlagen, an der Anode nicht oder nur wenig gelöst. Hierher gehören Gold und Platin. Der erste Nd. des Metalls in den Sprüngen muß also im Lauf der Elektrolyse eines Gold- oder Platinsalzes wachsen. Andere Metalle, namentlich Blei, Silber, Thallium werden an der Kathode metallisch, an der Anode gleichzeitig als Superoxyd niedergeschlagen. Hat sich in den Sprüngen das erste Stück Metall durch die Einw. der negativen Ladung des Glases niedergeschlagen, so wird es gleichzeitig an der Vorder- u. an der Rückseite wachsen. Da sich Mangan aus saurer Lsg. überhaupt nicht metallisch abscheidet, kann es keinen sichtbaren Nd. in den Sprüngen geben, obwohl es ein Superoxyd bildet. Wenn das Metall in einer niederen Oxydationsstufe zugegen ist, so kann der erste Ansatz des Metalls dadurch wachsen, daß an der anodischen Seite sich das Metall nicht löst, sondern daß sich an ihr nur die gelösten Kationen höher laden. Dies ist der Fall bei Kupfer in Cuprosalzen, Eisen in Ferrosalzen.

Wo diese drei Merkmale nicht vorhanden sind, kann sich in den Sprüngen keine sichtbare Metallabscheidung zeigen. Cuprisalze, Ferrisalze, Zinksalze, Mangansalze können die Erscheinung nicht zeigen. BRAUN (WIEDEMANN's Ann. 42. 450. 44. 473) hat als Elektrosthenolyse die Erscheinung beschrieben, daß sich Metallabscheidungen bilden, wenn man in die Lsg. eines Metallsalzes ein mit der gleichen Lsg. gefülltes Glasrohr taucht, in dessen Boden ein feiner Riß gemacht ist, u. die Lsg. mit Elektroden elektrolysiert, die sich innerhalb u. außerhalb des Glasrohrs befinden. In allen Fällen, in denen sich Elektrosthenolyse beobachten läßt, oder in welchen sie ausbleibt, liegen die oben angeführten Gründe vor, die nach der Theorie des Vf. das eine oder das andere bewirken. Die auffällige Erscheinung, daß Kobalt Elektrosthenolyse zeigt, Nickel nicht, führte den Vf. auf die Vermutung, daß nur Kobalt bei der Elektrolyse ein Superoxyd bildet. Diese Vermutung wurde durch den Versuch bestätigt. Über ein hierauf beruhendes Verfahren zur Trennung der beiden Metalle wird der Vf. demnächst berichten. (Z. physik. Ch. 25. 651—56. 29/4. Göttingen. Inst. f. phys. Chem.)

BODLÄNDER.

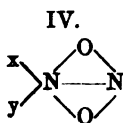
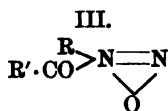
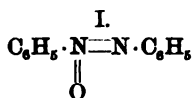
P. Jacobson, *Über neuere Nutzanwendungen des elektrischen Stromes für chemisch-präparative Zwecke*. Nach einigen einleitenden historischen Bemerkungen geht Vf. zunächst auf die Arbeiten MOISSAN's über das Fluor ein, bespricht die bekannten Verss. in dem elektrischen Ofen, besonders die Darst. der verschiedenen Carbide unter besonderer Berücksichtigung des Carborundums und des Calciumcarbids. Vf. erwähnt sodann die Anwendung des elektrischen Stromes in der organischen Chemie zu gewissen Synthesen, sowie die bei der Elektrolyse anorganischer Salze neu aufgefundenen SS., wie die Überschwefels. u. Überkohlensäure. In der Industrie leistet die Elektrochemie besonders zur Reinigung der schweren Metalle und Gewinnung der Leichtmetalle (Mg, Al, Na) gute Dienste. Ausführlicher erörtert Vf. die Elektrolyse der Alkalichloride in wss. Lsg., die dabei zu überwindenden Schwierigkeiten u. weist auf die schon fabrikmäßige elektrolytische Darst. von Kaliumperchlorat u. Jodoform hin. Zum Schlusse spricht sich Vf. über das Acetylen aus, dessen Bedeutung sich, entgegen den früheren Hoffnungen, wohl nur auf Beleuchtungszwecke beschränken wird. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 8. 70—87. 13/4. [3/3.] Berlin.)

ROTH.

A. de Gramont, *Spektralanalyse nicht leitender Verbindungen mittels geschmolzener Salze*. Vf. l. nicht leitende Verb. in geschm. Salzen (Lithiumcarbonat, Soda),

bringt die geschm. Lsg. auf einem passenden Platin- oder Graphitpatel zwischen die unter einem spitzen Winkel gegeneinander geneigten Pole einer Batterie mit Spule und lässt den Funken über die geschm. Masse überspringen. So gelingt es, neben den Spektralstreifen der Schmelzmittel die der gel. nicht leitenden Verbb. sichtbar zu machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. I. 1155—57. [18/4.*].) FROMM.

J. W. Brühl, *Spektrochemie des Stickstoffs*. VI. Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs im homogenen flüssigen und gasförmigen Zustande. (Vgl. Z. physik. Ch. 22. 373; C. 97. II. 81.) Aus den früher mitgeteilten Beobachtungsergebnissen berechnet der Vf. die spektrischen Konstanten für die charakteristischen Atomgruppen zahlreicher Klassen von Stickstoffverbb. Aus diesen Zahlen werden Schlüsse gezogen, die zum Teil den geltenden strukturellen Anschauungen vollständig widersprechen. Zur Aufklärung des Widerspruchs unterzieht der Vf. die chemischen Methoden, auf welche die Strukturfeststellung basiert worden ist, einer Kritik. Die optischen Werte der Aminogruppe NH_2 sind in den aliphatischen Aminen, in den diese primäre Aminogruppe enthaltenden organischen (asymmetrischen) Hydrazinen, im Hydroxylamin u. im Ammoniakgas dieselben wie im Hydrazin. Von den Aminen haben die tertiären größere optische Konstanten für den Stickstoff, als die sekundären, u. diese größere als die primären. Die spektrischen Konstanten des Stickstoffs sind in den sekundären aliphatischen Amiden etwa ebenso groß wie in den primären Aminen, und in den tertiären Amiden so groß wie in den sekundären Aminen. Das freie Stickoxyd hat geringere Refraktion als die Nitrosogruppe NO in den Dialkylnitrosaminen und in den Alkylnitriten. Dieses Verhalten findet seine Erklärung in der stärkeren chem. Aktivität des freien Stickoxyds. Für die Doppelbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff ergeben sich in der Nitrosogruppe der Alkylnitrite optische Inkremente, welche denjenigen der Carbonylbindung $\text{C}=\text{O}$ sehr nahe kommen. Dagegen kommt der sogen. Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen des Diazoessigesters u. der Diazogruppe des Diazobenzolimids ein weit größeres spektrisches Inkrement zu als der Äthylenbindung $\text{C}=\text{C}$. Sowohl das Azoxybenzol, als die Nitrosacylamine müssen nach ihrem optischen Verhalten zu den Diazoverbb. gerechnet werden; ersterem kommt die Struktur I. oder II., letzterem wahrscheinlich die Struktur III. zu.



Die Alkylnitramine, Dialkylnitramine u. Alkylnitrourethane zeigen sowohl für die Gruppe N_2O , als für NO , annähernd gleiche Konstanten. Sie enthalten wahrscheinlich eine Kombination von fünfwertigem u. dreiwertigem Stickstoff mit wahrscheinlich einfach gebundenem Sauerstoff nach dem Schema IV.; x u. y bedeuten Alkyle, Acyle oder Wasserstoff. Den Nitrokohlenwasserstoffen u. den Metallnitriten kommt die gleiche Struktur $\text{R}-\text{N} < \text{O} >$ zu. Hierdurch erklärt sich die Synthese der Nitroparaffine durch Metallnitrite, sowie ihre Entstehung durch stark verd. Salpeters. in der Wärme. Die freie salpetrige S. hat wahrscheinlich die Formel $\text{N}(\text{OH})_2$; unwahrscheinlich ist die Formel $\text{HO}-\text{N}=\text{O}$. Die Salpeters., ihre Ester und ihre Salze können nur die Formel $\text{XO}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ haben. In der freien Salpeters. rotiert wahrscheinlich der

Wasserstoff um den Komplex NO_2 u. tritt mit allen drei Sauerstoffatomen abwechselnd in Beziehung. Für die Konstitution des freien Stickstoffs diskutiert der Vf. die Formeln $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{N}-\text{N}$, $>\text{N}-\text{N}<$ und $>\text{N}-\text{N}<$. Keine von diesen Formeln

läßt sich mit den gesamten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Gases in Einklang bringen. Der molekulare Stickstoff hat demnach überhaupt keine Strukturformel. Ebenso versagt die Valenztheorie bei der Deutung des Stickoxyduls. Für die allgemein übliche Formel $\text{N}\equiv\text{N}$ liegen gar keine Beweise vor. Das Stickoxydul



besitzt durchaus nicht die Eigenschaften der Diazoverbb. und kann auch nicht als Anhydrid der untersalp. Petrigen S. aufgefaßt werden, da es in alkal. Lsg. keine Hypo-nitrite bildet. Auch die Formeln $\text{N}-\text{N}=\text{O}$, $>\text{N}-\text{N}=\text{O}$ und $\text{N}\equiv\text{N}=\text{O}$ stehen mit dem chemischen und physikalischen Verhalten des Stickoxyduls nicht im Einklang. Auch Stickoxydul besitzt keine Strukturformel. Der Vf. diskutiert im Anschluß hieran die Konstitution des freien Sauerstoffs und die Anschauungen über dessen Oxydationswirkung, wobei er insbesondere den Angaben von NER entgegentritt. (Z. physik. Ch. 25. 577—650. 29/4. Heidelberg.)

BODLÄNDER.

A. Stachukarew, *Thermodynamik der Verteilung*. Vf. hat früher (Journ. rus. phys.-chem. Ges. 28. 604) eine dynamische Deutung der Verteilung eines Körpers zwischen zwei sich nicht mischenden Lösungsmitteln gegeben und begründet dieselbe auf allgemein thermodynamischen Grundlagen, ausgehend von GIBB's Gleichung für Änderungen der inneren Energie jedes homogenen Systems:

$$dU = SdT - Vdp + m d\mu + m' d\mu' \dots (1)$$

(U = innere Energie, S = Entropie, T = absolute Temperatur, V = Volum, p = Druck, m, m' Gewicht der einzelnen Bestandteile, μ, μ' die Potentiale dieser Komponenten).

Für den Gleichgewichtszustand ist:

$$m d\mu + m' d\mu' = 0 \dots (2)$$

und der Ausdruck für das Potential:

$$\mu' = N \lg K \cdot C' \dots (3)$$

(N und K sind Konstanten, C' die Konzentration $= \frac{m'}{V}$).

Vf. zeigt, daß dieser Ausdruck nicht nur, wie bei GIBBS, wenn m = konst. u. m' gering, sondern auch für den Fall Gültigkeit besitzt, wenn m' so groß ist, daß weder μ von m' , noch μ' von m abhängt; dieses trifft z. B. ein für Mischungen zweier gegenseitig indifferenten Gase oder auch für Komponenten veränderlicher Systeme, deren Anfangs- und Endzustand genau bestimmt werden kann. Es kann in diesem Falle μ' als Potential des unabhängigen bestimmten Bestandteiles bezeichnet werden.

Substituiert man in der aus (2) leicht abzuleitenden Gleichung:

$$m \left(\frac{d\mu}{dC} + \frac{d\mu}{dC} \cdot \frac{dC}{d\mu'} \right) = m' \left(\frac{d\mu'}{dC'} + \frac{d\mu'}{dC'} \cdot \frac{dC'}{dC} \right) \dots (4)$$

(C und C' = Konzentration der zwei Komponenten) $\frac{dC}{dC'}$ durch $\frac{m}{m'}$ und $\frac{dC'}{dC} = \frac{m'}{m}$ und integriert, so erhält man in:

$$\mu - \mu_0 = - \frac{K}{C_0} \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) \dots (5)$$

den Ausdruck für das Potential eines Bestandteiles des Systems in vollkommener Unabhängigkeit von allen übrigen, bei völliger Unbestimmtheit des Endzustandes des äquilibrierten Systems. Vf. nennt es das Potential des unbestimmten Bestandteiles. — Aus (5) folgt für zwei Phasen bei Gleichgewicht der Verteilung ($\mu = \mu_1$):

$$\frac{(C_0 - C) C_1}{(C_{10} - C_1) C} = K \cdot \frac{C_{10}}{C_0} = \text{konst.} \dots \dots (6)$$

C_0 und C_{10} , für die a priori $\mu = \mu_1$, sind die Maximalkonzentrationen von C und C_1 , d. h. Konzentrationen der vollen Sättigung beider Lösungsmittel mit der sich zwischen beiden verteilenden Substanz; sind dieselben a und b , so ist:

$$\frac{(a - C) C}{(b - C_1) C_1} = \text{konst.} \dots \dots (7),$$

wie Vf. bereits früher l. c. gezeigt hat. — Ändert sich mit Änderung der Konzentration auch der Druck, so bedarf letzterer Ausdruck einer Korrigierung. — Gleichung (7) giebt den allgemeinsten Ausdruck sowohl für das NERNST'sche, wie auch für JUNGFLIECH-BERTHELOT's Gesetz, durch die es nicht nur für verd. Lsgg., sondern auch für solche ersetzt werden kann, in denen alle Bestandteile der äquilibrierten Phasen festgestellt werden können. — Aus (6) folgt, daß für C_0 und C_{10} jedes ausgeglichene Konzentrationspaar angenommen werden kann, und daß $K \cdot \frac{C_{10}}{C_0} = \text{konst.}$ unabhängig von C_{10} und C_0 .

Das Ausgeführte wird durch Unters. der Verteilung von J zwischen CS_2 in einer Lsg. KJ $\frac{1}{4}$ Mol. bestätigt; C ist die Konzentration des J in CS_2 , C_1 in KJ.

C	C_1	$\begin{matrix} C_0 = 230 \\ C_{10} = 34,53 \\ K \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_0 = 55,08 \\ C_{10} = 13,55 \\ K' \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_0 = 7,718 \\ C_{10} = 2,303 \\ K'' \end{matrix}$
114,2	22,92	2,05	1,27	1,038
55,08	13,55	2,05	—	1,034
43,05	10,99	2,10	1,20	1,039
29,25	7,98	2,06	1,27	1,035
19,16	5,401	2,03	1,21	1,040
11,97	3,495	2,05	1,25	1,040
7,718	2,303	2,06	1,25	—
2,955	0,897	2,06	1,25	1,030
		2,057	1,243	1,036

$2,057 \cdot \frac{34,53}{230} = 0,3086$ u. s. f. Die so im mittleren erhaltene Größe 0,307 ergibt das Verhältnis der Konstanten des Potentials der Komponente J in KJ-Lsg. ($\frac{1}{4}$ Mol.) und in CS_2 .

Da die Potentiale die Arbeit der Association ausdrücken, so geben ihre Konstanten ein Maß für die relative Affinität. — Das obige glaubt Vf. für alle Fälle der Verteilung, z. B. einer S. zwischen zwei Basen, anwenden zu können.

Unabhängig von Angeführtem giebt Vf. eine Verallgemeinerung der GIBBS'schen Formel, die gleichzeitig alle Eigenschaften des Systems, die bei dessen B. neu entstehen oder sich ändern, umfassen soll. Ist z. B. $\frac{dU}{d\lambda} = \varphi$ das elektrolytische Potential, wo λ ein Maß der Leitungsfähigkeit des Systems oder eines der Be-

standteile, $\frac{dU}{dD} = \delta$ das Potential der optischen Drehungsvermögens, wo D ein Maß für die Drehung der Polarisationssebene, so erhält man aus Gleichung (1) für ein isoliertes System:

$$dU = S d - V dp + m d\mu + m' d\mu' \dots + \lambda d\varphi + \lambda' d\varphi' \dots + D d\delta + D' d\delta' \dots \dots (8).$$

Dieser Ausdruck kann wie oben entwickelt werden, was Vf. in einer folgenden Abhandlung auszuführen beabsichtigt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 671—80. Moskau. [3/10. 1897].)

PINKUS.

C. Hoitsema, *Das Gleichgewicht* $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ *und das Studium der Explosivstoffe*. Während sich Gemische von Kohlenoxyd und Wasserdampf oder von Kohlendioxyd und Wasserstoff bei Temperaturen unterhalb 600° beliebig lange aufbewahren lassen, ohne daß der wahre Gleichgewichtszustand zwischen den vier Gasen eintritt, findet oberhalb 600° zunächst die Rk. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ mit endlicher Geschwindigkeit statt, während die entgegengesetzte Rk. erst bei sehr hoher Temperatur so schnell verläuft, daß ein wahres Gleichgewicht eintritt. Es liegen Verss. von MACNAB und RISTORI (Proc. Royal Soc. London 56. 8) über die gasförmigen Prodd. der Explosion von rauchlosen Pulversorten vor. Die Gase bestehen aus 14—41% CO_2 , 27—50% CO , 0,0—0,8% CH_4 , 6,0—20,5% H_2 , 13,6—24,7% N_2 und 21—45% H_2O . Bei der Explosionstemperatur muß in jedem Falle ein wahres Gleichgewicht zwischen CO , CO_2 , H_2 und H_2O bestanden haben. Unter der — allerdings nicht sicheren — Annahme, daß sich das Gleichgewicht beim Absinken von der Explosions- auf die Messungstemperatur nicht wesentlich verschoben hat, berechnet der Vf. die Konstanten K des Gleichgewichts aus 11 Verss. Die Temperatur bei der Explosion berechnet der Vf. nach einer von MALLARD u. LE CHATELIER gegebenen Formel aus der entbundenen Wärmemenge und den Mengen und spezifischen Wärmen der entstandenen Gase. Die Konstante variiert zwischen 3,62 und 4,94 und steigt ziemlich regelmäßig mit der Temperatur.

Bei höheren Explosionstemperaturen u. unter günstigeren Bedingungen sind von HORSTMANN (Verh. d. naturh. med. Vereins Heidelberg 1876. 177; 1877. 33; 1879. 177) Unterss. über die Prodd. der Explosion von Gasgemischen, namentlich auch von Wasserstoff und Kohlenoxyd, mit Sauerstoff angestellt worden. Hier steigt in allen Serien die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{n_1 \cdot n_2}{n_3 \cdot n_4}$ der Rk. $n_1 \text{CO} + n_2 \text{H}_2\text{O} = n_3 \text{CO}_2 + n_4 \text{H}_2$ zuerst bei steigender Temperatur und fällt dann wieder. Das Maximum von $K = 6,25$ liegt bei 2670° . In den Verss. von MACNAB und RISTORI wurde eine so hohe Temperatur u. demnach ein Maximum nicht erreicht; sonst schloßen sie sich den Verss. von HORSTMANN an. Daß die Gleichgewichtskonstante ein Maximum erreicht, ist theoretisch darin begründet, daß die Bildungswärme der Rk. bei derselben Temperatur ein Minimum haben muß. Thatsächlich fällt die Bildungswärme 10,1 Cal. bei 15° mit steigender Temperatur; sie muß also bei weiterer Steigerung durch Null gehen u. negativ werden. Aus dem Gange der spezifischen Wärme der vier Gase bei steigender Temperatur läßt sich schließen, daß der Zeichenwechsel der Wärmetönung und damit das Maximum der Gleichgewichtskonstante bei ca. 2825° liegen muß, welcher Wert mit dem oben bestimmten genügend übereinstimmt. — Nicht berücksichtigt konnte bei diesen Berechnungen die Dissociation des Kohlendioxyds u. des W. bei der Explosionstemperatur werden; es ist wahrscheinlich, daß sie auf das Resultat nicht sehr großen Einfluß ausüben werden. Die untere Grenze für den Eintritt wirklicher Gleichgewichte zwischen den vier Gasen liegt bei 1750° ; es erscheint möglich, bei dieser Temperatur direkte Messungen des Gleichgewichtes auszuführen. (Z. physik. Ch. 25. 686—98. 29/4. Breda.)

BODLÄNDER.

M. Wildermann, *Experimentelle Prüfung von van't Hoff's Konstanten in sehr verdünnten Lösungen.* (Z. physik. Ch. 25. 699—710. 29/4. Oxford. — C. 97. II. 250. 464.)
BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Ludwig Mond, William Ramsay u. John Shields, *Über die Okklusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz* II. (vergl. Z. physik. Ch. 19. 25; 95. II. 354. 96. I. 538). Da Platinschwarz immer beträchtliche Mengen Sauerstoff enthält, so kann die Absorptionswärme des Wasserstoffes nur bestimmt werden, wenn man die Wärmebildung bei der Vereinigung des Wasserstoffes mit dem okkludierten Sauerstoff berücksichtigt. Die Vff. bestimmten die Wärmetönung bei der Absorption von Wasserstoff dadurch, daß sie Platinschwarz mit Wasserstoff von Atmosphärendruck vollständig sättigten, den Wasserstoff mit Hilfe der Pumpe bei so hoher Temperatur, als das Platinschwarz noch vertragen kann, ohne in Schwamm verwandelt zu werden (184°), auspumpten und von neuem im Kalorimeter mit Wasserstoff beluden. Es ergab sich für die Absorptionswärme von 1 g Wasserstoff im Mittel die Zahl 68,8 Cal. Die ersten u. letzten Anteile Wasserstoff werden mit derselben Wärmetönung absorbiert, so daß die Annahme von BERTHELOT unwahrscheinlich wird, daß Platin mit Wasserstoff zwei Verb. von verschiedener Wärmetönung $Pt_{10}H_2$ und $Pt_{10}H_4$ bildet.

Es wurde versucht, den Sauerstoff durch Behandlung mit Schwefeldioxyd, Kohlenoxyd, Ammoniak etc. aus dem Platinschwarz zu entfernen. Indessen gelang die Darst. von reinem Platinschwarz auf diesem Wege nicht, weil auch die angewandten Gase hartnäckig von dem Platinschwarz festgehalten werden. Das Platinschwarz absorbiert 90 Volume Sauerstoff und fast ebensoviel (80) Schwefeldioxyd u. (95) Kohlendioxyd. Ameisensäure giebt bei der Abscheidung von Platinschwarz bei Sauerstoffausschluß ein Prod., welches Kohlenoxyd u. Wasserstoff enthält. Methylalkohol giebt ein Platinschwarz, welches viel Wasserstoff und Kohlensäure enthält. Kohlendioxyd und Stickstoff werden in weit geringeren Mengen absorbiert als Sauerstoff, Wasserstoff dagegen in gleicher Menge wie Sauerstoff.

Bringt man eine begrenzte Menge Wasserstoff mit sauerstoffhaltigem Platinschwarz in Berührung, so können „Platinsauerstoff“ und „Platinwasserstoff“ in demselben Präparat nebeneinander bestehen, indem nur in den Partien der Sauerstoff in W. verwandelt wird, die zuerst mit dem Gase in Berührung kommen, wobei der überschüssige Wasserstoff an Stelle des verschwundenen Sauerstoffes tritt. Die Wärmetönung bei der Absorption des Sauerstoffes durch Platinschwarz beträgt für 1 g Gas im Mittel +11,0 Cal., für 1 Grammatom +176 Cal. Es ist möglich, daß die Absorption von Sauerstoff durch Platinschwarz einfach auf einer oberflächlichen Oxydation zu Platinoxydul, PtO , beruht, da die Bildungswärme des Hydrats dieser Verb. nach THOMSEN 179 Cal. beträgt, also wenig von der Absorptionswärme des Sauerstoffes verschieden ist. Daß das Platin mit dem Sauerstoff eine feste Leg. bildet, wird dadurch unwahrscheinlich, daß kompaktes Platin nur wenige Volume Sauerstoff aufnimmt. (Z. physik. Ch. 25. 657—85. 29/4.)
BODLÄNDER.

N. Kurnakow, *Beziehung zwischen Färbung u. Struktur der Halogendoppelsalze.* SCHÜTZE hat die gesetzmäßigen Verschiebungen, denen die Absorptionsspektren und die Färbung vieler Salze bei Eintritt gewisser Gruppen in ihren Komplex unterliegt, wenn von Violett nach Rot verlaufend als „Absteigen“ (Batochromie), wenn umgekehrt, als „Ansteigen“ (Auxochromie) bezeichnet. Batochrom wirken hauptsächlich Haloidsalze und Haloidsäuren (vgl. WELLS, Z. anorg. Ch. 2. 402; 4. 128; WHEELER, ibid. 4. 451; 5. 253); im umgekehrten Sinne wird die Färbung durch

Anlagerung hydratierender Natur, wie von H_2O , NH_3 und dessen Derivaten u. a. beeinflusst (vergl. $CoCl_2 \cdot 4NH_3$ = grün, $CoCl_2 \cdot 5NH_3$ = rot, $CoCl_2 \cdot 6NH_3$ = gelb). Bei B. von Doppelsalzen aus zwei gefärbten Komponenten ist die Färbung additiv. Konstitutive Änderungen beeinflussen die Färbung fast in allen Fällen bathochrom. Gleichzeitig hängt die Färbung jedoch von der Art der Bindung u. Verteilung des NH_3 , H_2O etc. im Molekül ab. Vf. unterscheidet für letzteren Fall drei Typen:

I. $(MX_n \cdot nA)(M_1X_{n_1})$; z. B. $M = Pt$, $X = Cl$, $M_1 = Cu$ (gelbbraun), Zn , Cd , Hg , Pb (farblos); l. in wss. NH_3 ; nicht zers. durch HCl (BUCKTON, Ann. Chem. Pharm. 84. 270 [1852]).

II. $MX_n(M_1X_{n_1} \cdot nA)$; $M = Pt$, $X = Cl$, $M_1 = Cu$ (rotviolett), Zn = rotgelb, Cd (rot), Ag (rosa); unl. in wss. NH_3 , durch HCl zers. (J. THOMSEN, GMELIN-KRAUTS Handb. d. Chem. 3. 1196. 1211).

III. $(MX_n \cdot mA)(M_1X_{n_1} \cdot m_1A_1)$, vgl. $(PtCl_2 \cdot A)_2(PtCl_2 \cdot 4A)$ u. a. (COSSA, Berl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2503; Z. anorg. Ch. 2. 182; 14. 367).

$A = NH_3$, Py (Pyridin), En (Äthylendiamin) und H_2O . — In Beziehung auf das Metall M nennt Vf. die Färbung des Typus I. „normal“, weil der der Komponente $MX_n \cdot nA$ entsprechend, die des Typus II. „anormal“, weil von derselben verschieden und durch die Anhydroform MX_n bedingt. Für die betreffenden Verbb. wird der Name *Halogenmetallite* vorgeschlagen, z. B. $CuCl_2(PtCl_2 \cdot 4A) =$ Chlorcuprosit des Platodiamins.

I. *Chlorkobaltite der Zusammensetzung* $CoCl_2(PtCl_2 \cdot 4A)$ werden erhalten bei Eintragen des entspr. $PtCl_2 \cdot 4A$ in die siedende konz. Lsg. von $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Sie sind sämtlich *blau* gefärbt (wie $CoCl_2$) und werden durch HCl nicht zers., sind auch in letzterer unlösl. — $CoCl_2(PtCl_2 \cdot 4NH_3) \cdot Rhbd.$ Tafeln. Durch W. in seine Komponenten und kleine Mengen einer mikrokryst. Substanz ($\beta PtCl_2 \cdot 2NH_3$?) zersetzt. — $CoCl_2(PtCl_2 \cdot 4Py)$, feine Täfelchen; durch HCl leichter angegriffen, als das vorige unter Abscheidung eines gelben Pulvers. — $CoCl_2(PtCl_2 \cdot 2En)$, große Prismen; gegen HCl sehr beständig. — Analog, d. h. die Färbung des Anhydrids beibehaltend, erweisen sich: $CoCl_2(En \cdot 2HCl)$, *blaue* Tafeln, und $CuCl_2(En \cdot HCl)$, *gelbbraune*, quadratische Täfelchen, dargestellt durch Zusatz von Salzs. zu Lsgg. von $CoCl_2$ und $CuCl_2$ in Äthylendiamin.

II. *Chlorplatinite*. $PtCl_2(MCl_2 \cdot nA)$. Unl. in NH_3 , durch HCl zers. — $PtCl_2(CoCl_2 \cdot 6NH_3)$. Die ammoniakalische Lsg. des $CoCl_2$ ist leicht oxydabel, weshalb die Darst. in Atmosphäre von H oder CO , (?) vorgenommen werden muß. Der hierzu dienende App. besteht aus zwei mit einander durch zwei Leitungen verbundene Cylinder. Vermittels der einen wird der App. mit dem Gas gefüllt, darauf in einem der Cylinder die ammoniakal. $CoCl_2$ -Lsg. dargestellt und letztere mittels Gasdruck durch die zweite Leitung, deren Rohr bis auf den Boden des Cylinders reicht, durch ein eingeschaltetes Faltenfilter hindurch in den anderen Cylinder übergeführt. In letzteren wird darauf eine Lsg. von K_2PtCl_6 eintropfen gelassen, die sich auscheidenden *gelblich-roten* Täfelchen abfiltriert und mit A. u. Ä. gewaschen. Die Verb. giebt bei längerem Stehen über H_2SO_4 Ammoniak ab. — *Nickelchlorplatinite*, $PtCl_2(NiCl_2 \cdot 6NH_3)$ diagonal verzerzte vierseitige Blättchen; Färbung *rosa*, leicht *violett* nuanciert. Wenn getrocknet und in Pulver — *graugelb*. — $(AgCl_2NH_3)_2PtCl_2$ (THOMSEN) und $(AgCl \cdot En)_2PtCl_2$ (KURNAKOW) sind beide *rosa* gefärbt. $(AgCl \cdot En)_2PtCl_2$ erhalten durch Zusatz von K_2PtCl_6 zu Lsgg. von frisch gefälltem $AgCl$ in viel Äthylendiamin. Luftbeständig. Hellrosa Blättchen.

III. *Hydratformen der Chlormetallite* (anomale Färbung). *Chlorkuprit*, $CuCl_2 \cdot 2(PtCl_2 \cdot 4Py \cdot 6H_2O)$, *gelbe* Tafeln, dargestellt von HEDIN. — *Chlorkobaltit*, $CoCl_2 \cdot (CoCl_2 \cdot 3En \cdot nH_2O)$, *dunkelgrüne* Nadeln durch HCl nicht zers. — *Chlorkuprit*, $CuCl_2(CoCl_2 \cdot 3En \cdot H_2O)$, *gelbbraune* Taf.; in konz. HCl unl. — *Chlorkuprit*, enthaltend

25,48% Cl; 8,22% Cu; 37,01% Pt; 7,41% H_2O , dargestellt durch Vermischen von $PtCl_4 \cdot 2En$ und $CuCl_2$ -Lsg., bildet *braune* verfilzte Nadeln mit *grüner* Oberflächenfarbe; bei langsamem Verdunsten Prismen des quadr. Systems, Kombination der tetragonalen Prismen erster und zweiter Ordnung (FEDOROW). Vf. schreibt denselben die Zus. $(CuCl_4Pt \cdot 2En) \cdot PtCl_4 \cdot 2En \cdot 9H_2O$ zu. — Die entsprechende *Bromverbindung* 43,52% Br; 6,94 Cu; 28,78% Pt; 4,74% H_2O bildet *dunkelbraune* Nadeln mit bronzeartigem Oberflächenglanz. — Sämtliche in dieser Kategorie beschriebenen Verbb. verlieren ihr W. leicht, verändern dabei jedoch ihr Aussehen nicht im geringsten.

Durch B. von Doppelsalzen können demnach die labilen Hydrat- u. a. molekulare Anlagerungsformen einfacher Salze fixiert werden, wenn die Rk. eine Depression der Dissociationsspannung und somit das Ansteigen der Temperatur der „Übergangspunkte“ (des Invariantensystems) der betr. Hydratformen mit sich führt. Es findet demzufolge die auf angeführten Grundlagen beruhende Prognose der Verteilung des H_2O etc. im Moleküle derselben volle Bestätigung bei der Einordnung nach ihrer Beständigkeit. — Nach Vf.'s Einteilung gehören zu der Gruppe I mit normaler Färbung: $(CuCl_4 \cdot 2H_2O)2RCl$, $R = K, Rb, Cs, NH_4$; $(MCl_4 \cdot 6H_2O)NH_4Cl$, $M = Co, Ni$; $(CuCl_4 \cdot 6H_2O)HgCy_2$; $(MX_4 \cdot nH_2O)2HgCy_2$, $M = Co, Ni$, $X = Cl, Br, CNS$; bedingungsweise auch $(MX_4 \cdot 6H_2O)2HgCy_2$, — $M = Ca, Sr$, — $X = Cl, Br, J$; $(MgX_4 \cdot 8H_2O)2HgCy_2$, $X = Br, J$; $(LiX \cdot nH_2O)HgCy_2$. $X = Br, J$; $(NaJ \cdot 2H_2O)HgCy_2$, etc. — Zur Gruppe II mit anomaler Färbung: $MCl_4 \cdot (LiCl \cdot nH_2O)$, $M = Cu, Co, Ni$; $CuCl_4(HCl \cdot nH_2O)_m$, $m = 1,2$; $PbJ_4(LiJ \cdot 5H_2O)$; $PbJ_4(HgJ_4 \cdot 8H_2O)$; $PbJ_4(RJ \cdot 2H_2O)$, $R = K$ u. Rb ; $MJ_4(KJ \cdot 1\frac{1}{2}H_2O)$, $M = Hg, Sn$.

In einer früheren Abhandlung hatte Vf. die Halogensalze $MH_m \cdot nA$ ($A = H_2O, NH_3$) eingeteilt in solche, bei denen die Beständigkeit mit Anwachsen des Molekulargewichtes des Halogens, d. h. von Cl zu J zunimmt (I. u. II. Gruppe des periodischen Systems), und solche, deren entsprechende Verbb. sich umgekehrt verhalten (Schwermetalle der VIII. und der unpaaren Reihen) (Journ. russ. chem. Ges. 25. 697. 716. [1893.]) Diese Einteilung fällt nahe zusammen mit der von THOMSEN auf Grundlage der Lösungswärmen von Halogensalzen aufgestellten (J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen. 2. 216. 185), und überträgt sich auf die Zus. und Farbe der Doppelsalze (vgl. HERTY, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1. 463. [1892.] und WHEELER, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3. [1893.] 429). (Journ. russ. phys. chem. Ges. 29. 706 bis 733. Petersburg.) PINKUS.

H. Belugou, *Neutralisationswärme der Äthylphosphorsäure*. Durch die Bestimmung der Neutralisationswärme der Äthylphosphorsäure, $C_2H_5PO_4H_2$, und den Vergleich derselben mit den Neutralisationswärmen der Phosphors. und der Glycerinphosphors. kommt Vf. zu den folgenden Schlüssen: Die Wärmemenge, die durch das zweite Molekül Alkali bei der Einw. auf Alkylphosphors. entwickelt wird, ist grösser, als die unter denselben Bedingungen mit Phosphors. entwickelte. Demnach scheinen die Dikaliumätherphosphate weniger leicht dissociierbar zu sein, als die Phosphate. Die Oxyhydrole des Glycerins in der Glycerinphosphorsäure beeinflussen die sauren Funktionen der S. nicht. Die Äthylphosphors. verhält sich gegen Helianthin und Phtalein wie die Phosphors. und die Glycerinphosphors., kann also volumetrisch bestimmt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. I. 1151—52. [18/4.*].) FROMM.

P. Melikoff u. L. Pissarjewsky, *Hypertitanate und Hyperborate*. Die Unters. über die Verbb. der Überurans., Überwolframs. u. Übermolybdäns. mit Metallhyperoxyden haben ergeben, daß mit der Abnahme des Atomgewichts des säurebildenden Elements die Beständigkeit dieser Verbb. abnehmen. Die folgenden Verss. bestätigen diese Regel. *Hyperborsaures Natrium*, $NaBO_3$, liefert mit H_2O , u. $NaOH$ bei starker Abkühlung und Fällung mit A. von -10° eine weiße, krystallinische Masse, die in

trockenem u. feuchtem Zustande sehr leicht Sauerstoff abspaltet; ihr Sauerstoffgehalt liegt zwischen dem für NaBO_2 u. NaOBO_2 berechneten. Beim Stehen der wss. Lsg. spaltet sich O_2 ab unter B. von krystallinischem *Natriumhypoborat*, $\text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (große, durchsichtige, monokline Prismen); zwl. in W.; bildet sich auch bei Einw. von H_2O_2 auf eine gesättigte Boraxlsg., die mit der äquivalenten Menge NaOH versetzt ist. Die Lsg. des Salzes reagiert alkal., sie ist in der Kälte beständig, in der Wärme oder beim Zusatz von verd. H_2SO_4 spaltet sich Sauerstoff ab. Die Lsg. giebt mit BaCl_2 u. CaCl_2 unl. Ndd. von Barium- u. Calciumhyperborat, mit AgNO_3 einen weißen, käsigen, zersetzlichen Nd.

Hypertitanate. Darst. der Hypertitane. aus TiCl_4 nach CLASSEN. Darst. der Metallhyperoxydverb. durch Versetzen der S. mit überschüssigem k. H_2O_2 und der k. Lsg. der Base bis zur Verfärbung der gelben Lsg., Füllen mit k. A. u. Waschen des Nd. mit k. Ä., Abpressen auf k. Thonplatten. *Hypertitanatkaliumsuperoxyd*, $(\text{K}_2\text{O})_2(\text{K}_2\text{O})_2\text{TiO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$; bei 0° weiße, krystallinische M., die bei gewöhnlicher Temperatur im Krystallw. schmilzt, O_2 abgibt und sich gelb färbt; durch W. wird es unter O_2 -Entw. zers. — *Hypertitanatnatriumsuperoxyd*, $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, kleine, weiße Prismen; scheidet kein Jod aus KJ ab; wird durch W. unter Entw. von O_2 zerlegt; verliert über konz. H_2SO_4 W. und Sauerstoff; ist einige Stunden an der Luft beständig. Leitet sich (wahrscheinlich) von einer Oxydationsstufe Ti_2O_7 , die noch höher als TiO_2 ist, ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 678—80. 25/4. [2/4.] Odessa. Universität.)

RASSOW.

W. Hittorf, *Über das elektromotorische Verhalten des Chroms.* (Z. physik. Ch. 25. 729—49. 29/4. — C. 98. I. 920).

BODLÄNDER.

Theodore William Richards u. Gregory Paul Baxter, *Eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Kobalt. I. Abhandlung. Die Analyse von Kobaltobromid.* (Z. anorg. Chem. 16. 362—76. — C. 98. I. 552.)

MEYER.

K. A. Hofmann und S. Reinsch, *Über Tetramminkobaltsulfite*. Durch Einw. von SO_2 auf eine ammoniakalische, an der Luft oxydierte Lsg. von Kobaltoacetat entsteht ein braungelber Nd. der Zus. $\text{Co}_2(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Die Substanz charakterisiert sich als ein Wasser und schweflige S. haltiges Kobaltsulfite. Kocht man dieselbe mit Ammoniak (7%), so entsteht eine rötlichbraune Lsg., aus der sich braune Krystalle der Zus. $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$ ausscheiden. Die Substanz giebt die Rkk. der Tetrammine u. ist nach WERNER's Nomenklatur als *Sulfitotetramminkobaltammonsulfite* zu bezeichnen. Von den verschiedenen Atomgruppen ist nur die Ammoniumgruppe in Lsg. ionisiert, was in der Formel durch die punktierte Linie gekennzeichnet wird. Die Sulfitegruppen dagegen sind direkt an Co gebunden und lassen sich mittels Thalliumnitrat nicht nachweisen. Mit Rhodanammonlag. gekocht, entsteht eine rotbraune Lsg., aus welcher A. dünne Krystallblätter von Bronzeglanz ausscheidet: *Sulfitoaquatetramminkobaltirhodanid*, $(\text{CoAm}_4\text{H}_4\text{O})\text{SO}_3 \cdot \text{CNS} + \text{H}_2\text{O}$. Der K. zeigt ebenfalls alle Rkk. der Tetrammine. Der Unterschied im Verhalten der beiden Wassermoleküle, wie er in der Formel zum Ausdruck kommt, zeigt sich darin, daß das „Krystallwasser“ der Verb. ohne äußere Veränderung desselben entzogen werden kann, während eine auch nur teilweise Entfernung des zweiten Moleküls sofort intensive Rotfärbung bewirkt. — Durch Schütteln mit Silberoxyd u. W. wird das Rhodan durch Hydroxyl ersetzt. Es entsteht *Sulfitoaquatetramminkobaltihydroxyd*, $(\text{CoAm}_4\text{H}_4\text{O})\text{SO}_3 \cdot \text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$, ein rötlichgelber, krystallinischer K. Es ist dies also die Tetramminbase, deren Rhodan- u. Sulfitammonlag. oben angeführt wurden. Mit verd. Cyankaliumlsg. giebt das Rhodanderivat die Cyanverb. $(\text{CoAm}_4\text{H}_4\text{O})\text{SO}_3 \cdot \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ (s. weiter unten). Aus der frisch bereiteten, stark ammoniakalischen Lsg. von $(\text{CoAm}_4)(\text{SO}_3)_2\text{NH}_3$, erhielten Vf. durch Zusatz von CuCl_2 -Lsg. grüne Krystalle der Zus. $\text{Co}_2\text{Cu}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Neben dem Tetramminammonsulfid wurde bei der Darst. häufig das *Aquopentamminkobaltisulfid*, $(\text{CoAm}_5\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, erhalten. Dasselbe entsteht auch aus dem Tetrammin durch mehrwöchentliches Digerieren mit einer ammoniakalischen Leg. von Ammonsulfid bei ca. 30° u. auf dieselbe Weise aus dem Carbonatotetramminkobaltichlorid. Die Verb. bildet braungelbe, bronzeglänzende Krystalle. Ähnlich in Zus. u. Verhalten ist die Verb. $(\text{Co}_2\text{Am}_4\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, welche in der Weise gewonnen wird, daß man an der Luft oxydierte ammoniakal. Kobaltacetatleg. nicht vollständig mit schwefliger S. absättigt. Der entstehende Nd. wird mit NH_3 ausgekocht; aus dem Filtrat scheidet sich obige Verb. ab. Sie liefert dieselben Derivate wie $(\text{CoAm}_5\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, und zwar mit Rhodanammonleg. das bereits erwähnte $(\text{CoAm}_5\text{H}_2\text{O})\text{SO}_2 \vdots \text{CSN} + \text{H}_2\text{O}$ und mit Cyankaliumleg. rotgelbe, prismatische Krystalle der Zus. $(\text{CoAm}_4\text{H}_2\text{O})\text{SO}_2 \vdots \text{CN}$, also eines *Sulfitoaquotetramminkobaltcyanids*, welches identisch ist mit der oben erwähnten, aus $\text{CoAm}_4(\text{SO}_2)\text{CNS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhaltenen Cyanverb. Es geben also die Tetrammin- u. die Pentamminverbb. mit Rhodan und Cyan dieselben Aquotetramminderivate. Die Cyanverb. giebt das Cyan leicht an Silbernitrat ab. Durch rauchende HCl entsteht ein rötliches Krystallpulver, das *Cyanoaquotetramminkobaltichlorid*, $(\text{CoAm}_4\text{H}_2\text{O})\text{ON} \vdots \text{Cl}_2$; mit dem Übergang in diese Verb., findet, wie die Formel ausdrückt, ein Funktionswechsel der Cyangruppe statt. Dieselbe tritt aus der äußeren in die innere Sphäre an Stelle der zweiwertigen SO_2 -Gruppe, während zwei ionisierte Cl -Atome in der äußeren Sphäre sich befinden, so daß im ganzen nach wie vor drei Säureäquivalente gebunden werden. Natriumnitritleg. u. Essigs. verwandelt die Verb. $(\text{Co}_2\text{Am}_4\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ in ein gelbes *Nitritsulfitokobalttetrammin*, $(\text{CoAm}_4)\text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2$, in welchem kein Säurerest mehr ionisiert ist.

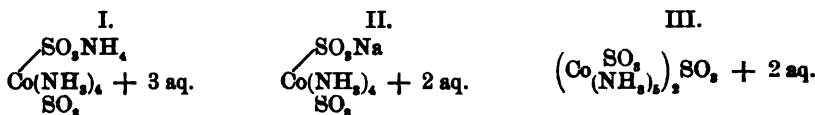
Nach mehrtägiger Behandlung von Carbonatotetramminchlorid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3\text{Cl}$ mit ammoniakalischem Ammonsulfid entstehen neben Aquopentamminkobaltisulfid (s. oben) braune Prismen von *Sulfitoaquotetramminkobaltammonsulfid*, $(\text{CoAm}_5\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, von dem oben erwähnten Ammonsulfid, $(\text{CoAm}_4)\text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_4$, nur durch den Wassergehalt unterschieden.

Vff. haben schließlichs zwei Natriumsalze gewonnen. Das *Sulfitetetramminkobaltinnatriumsulfid*, $\text{CoAm}_4\text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht aus Carbonatotetramminchlorid durch 24stündiges Digerieren mit einer durch NH_3 übersättigten Leg. von Natriumbisulfid, ein glänzendes, gelbbraunes Krystallpulver; durch den Wassergehalt, durch das Aussehen und das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure unterscheidet sich von diesem Salz dasjenige der Zus. $\text{CoAm}_4\text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Na} + 1\text{H}_2\text{O}$, welches man durch mehrtägiges Behandeln von $(\text{Co}_2\text{Am}_4\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ mit einer durch NH_3 übersättigten Natriumbisulfitleg. erhält. Goldenglänzende Platten. Löst man dagegen ammoniakalische unter Kochen auf das Tetrammin $(\text{CoAm}_4)\text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_4$ einwirken, so entsteht ein Triammin, das *Sulfitodiaquotriamminkobaltinnatriumsulfid*, $(\text{CoAm}_2\text{H}_2\text{O})\text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Na} + 5\text{H}_2\text{O}$, dunkelgelbe, rhomboëdrische Krystalle. Ein anderes Triammin, $(\text{CoAm}_2\text{H}_2\text{O})\text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$, wird aus der sauren SO_2 -Fällung $\text{Co}_2(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, durch ammoniakalische Natriumbisulfitleg. bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Obgleich der analytische Unterschied dieser und der vorhergehenden Verb. nur im Krystallwassergehalt besteht, so glauben Vff. doch, daß zwei verschiedene Verbb. vorliegen, da die Löslichkeit, die Krystallform u. das Verhalten beider gegen konz. HCl erhebliche Abweichungen zeigt. Vff. denken hier an Isomerien im Molekül der schwefligen S.

In der Einleitung zu vorliegenden Abhandlungen geben Vff. eine Zusammenstellung der von ihnen untersuchten Verbb. u. zeigen, daß sie sämtlich der Forderung der WERNER'schen Koordinationstheorie genügen, nach welcher ein Co -Atom nur sechs Atome oder Reste so um sich gruppiert, daß alle in einer ersten Sphäre um das Zentralatom (Co) liegen, und daß alle sonst noch hinzutretenden Atome oder

Beste in eine zweite Sphäre rücken, wodurch sie befähigt werden, Ionenrkk. zu geben. (Z. anorg. Chem. 16. 377—97. 16/4. [8/1.] München Chem. Lab. der kgl. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XIII. Mitteilung. Über Sulfitkobaltamminverbindungen von H. Gröger.* Durch Einw. von SO_2 auf oxydierte ammoniakalische Kobaltchlorürlsg. wurden zwei Tetrammin- und ein Pentamminsalz erhalten, nämlich:



Diese Salze, von denen I. u. III. von VORTMANN und MAGDEBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 2633; C. 89. I. 966) auf anderem Wege aber mit anderem Wassergehalt erhalten wurden, bilden den Ausgangspunkt der Unters. Bezüglich der Bindung der direkt an das Co-Atom gebundenen schwefeligen S. ist zu bemerken, daß dieselbe zwar das Ausbleiben der typischen Rkk. derselben verhindert, daß sie sich aber nicht so stabil erweist, wie etwa die der salpetrigen S. in den Nitritverbb. Längerer oder energischerer Einw. von Mineralsäuren vermag sie nicht zu widerstehen. Am beständigsten sind gewisse doppelsalzartige Verbb. z. B. $(\text{Co} \begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{NH}_3)_5 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}) \text{SO}_2 + 2 \text{ Na}_2\text{SO}_3$, welche sich in der Pentammin- wie in der Tetramminreihe mit Leichtigkeit bilden. In $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_3)_2 + \text{R}_2\text{SO}_3$ bedeutet $\text{R} = \text{NH}_2, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$, nicht aber konnten entsprechende Li- und Cs-Salze gewonnen werden, vielmehr entstanden bei dem Versuche, diese Alkalimetalle einzuführen, komplexere Verbb.:



Vf. ist der Ansicht, daß die hier vorliegenden Verhältnisse zu kompliziert sind, um vorläufig für die Diskussion der Konstitution der Metallammoniake Verwendung finden zu können, glaubt aber, daß sie für die Klärung der Konstitution der zahlreichen komplexen Sulfite von Nutzen sein können. Die Konstitutionsfragen werden noch verwickelter dadurch, daß die Funktion der Wassermoleküle in den Sulfitkobaltamminverbb. zunächst unaufgeklärt ist. Die schweflige S. scheint durch das S-Atom an das Kobalt gebunden zu sein.

I. Über Sulfitopentamminsalze $[\text{Co} \cdot \text{SO}_2(\text{NH}_3)_5]_x$ Sulfitopentamminkobaltsulfid $[\text{Co} \cdot \text{SO}_2(\text{NH}_3)_5]_2\text{SO}_3 + 2\text{aq}$ entsteht bei Einw. von Natriumbisulfid auf oxydierte ammoniakalische Kobaltchlorürlsg. in großen, glänzenden, braunen Blättern. Beim Lösen in Schwefels. u. Ausfällen mit HCl wird Chloropentamminchlorid erhalten. Der K. hält hartnäckig etwas Natrium fest. Zur Reindarst. wird er durch konz. HCl in sein Chlorid übergeführt, dieses mit Natriumdissulfid behandelt, wodurch ein Doppelsalz des Sulfits mit Na_2SO_3 gebildet wird, welches in NH_3 -haltigem W. gel. und mit A. gefällt das reine Sulfid liefert, welches sehr kleine Kryställchen bildet. — Aus dem Sulfid wurden durch Ersatz von SO_2 durch Halogene folgende Salze gewonnen: Sulfitopentamminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]\text{Cl}$. Braune Krystalle in W. ll., die wssg. Lsg. zers. sich unter Rotfärbung. Die Herstellung von Platin- und Goldchloriddoppelsalzen gelang nicht. — Sulfitopentamminkobaltchloridchlorwasserstoff, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2\text{H}]\text{Cl}_2$, durch Addition von HCl an das normale Chlorid. karmoisinrot, sehr unbeständig, wandelt sich durch die geringste Menge Feuchtigkeit in jenes um. — Sulfitopentamminkobaltbromid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]\text{Br}$, aus dem Sulfid mit

HBr. Braunrote Krystalle, in W. ll. Addiert HBr. — *Sulfitopentamminkobaltnitrat*, $[\text{Co}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3]\text{NO}_3$, aus dem Sulfit mit konz. HNO_3 . Kleine, braune Krystalle. — Natriumsulfitdoppelsalz des Sulfits, $[\text{Co}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3]_2\text{SO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, aus der Leg. des Chlorids und Natriumbisulfit. Hellgelbe, goldglänzende Blättchen, in W. ll.

II. Über disulfitotetramminkobaltsaure Salze. *Disulfitotetramminkobaltsaures Ammon*, $(\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_4))\text{NH}_4 + 3\text{aq}$, entsteht durch direkte Einw. von festem Natriumbisulfit auf die oxydierte ammoniakalische Kobaltlag. in großen braunen, prismatischen Krystallen. In W. ziemlich ll., giebt beim Lösen in H_2SO_4 und Füllen mit HCl Dichlorotetramminkobaltsalz, entwickelt mit Alkalien NH_3 . — Natriumsalz, $[\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_3)_2]\text{Na} + 2\text{aq}$, durch Sättigen der oxydierten Co-Leg. mit festem Natriumdisulfit. Kleine, goldgelbe Blättchen; zers. sich in wss. Leg., kann aber aus NH_3 -haltigem W. umkrystallisiert werden, wird auch aus dem NH_4 -Salz durch Behandeln mit NaOH gewonnen. — Kaliumsalz, $[\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_3)_2]\text{K}$, aus dem NH_4 -Salz mit KOH , gelbe Nadeln, in W. ziemlich ll. die wssg. Leg. zers. sich. — Rubidiumsalz, $[\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_3)_2]\text{Rb} + 2\text{aq}$, aus dem NH_4 -Salz mit RbOH , hellbraune Nadeln. — Ammoniumsulfitdoppelsalz des Lithiumsalzes, $2[\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_3)_2]\text{Li} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, entsteht bei der Einw. von Lithiumlauge auf das NH_4 -Salz (s. Einleitung). Das Doppelsalz giebt die Rkk. der Tetramminsalze, und entwickelt mit Alkalien NH_3 . Kleine, braungelbe, glänzende, in W. ll. Blättchen. Die wss. Leg. zers. sich. — Ammoniumsulfitdoppelsalz des Cäsiumsalzes, $[\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_3)_2]\text{Cs} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, in analoger Weise aus Cäsiumhydroxyd gewonnen, bildet kleine dunkelbraune Krystallkomplexe, ist sehr ll. in W. die wss. Leg. zers. sich. — Durch doppelte Umsetzung aus dem NH_4 -Salz wurden noch folgende Salze erhalten, welche alle sehr leicht zersetzlich sind und nicht analysiert werden konnten, das Ag-, Au, Hg-, Ba-, Cd- und das Cu-Salz. (Z. anorg. Ch. 16. 398–423. 16/4. [11/1.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.)

MEYER.

P. Melikoff und L. Pissarjewsky, *Die Salze der Überwolframsäure und Übermolybdänsäure*. Die Unters. der Vf. über die Salze der Überurans. mit Metallhyperoxyden (S. 179) haben dieselben veranlaßt, auch diejenigen der beiden oben genannten Übersäuren zu studieren. Die Darst. der Salze der Überwolframs. und Übermolybdäns. geschah aus den K- u. Na-Verbb. dieser SS. Zu der bis -2° abgekühlten Hyperwolframat- oder Hypermolybdatlag. wurde eine bestimmte Menge der abgekühlten Legg. von H_2O , u. der Base hinzugesetzt und dann A. von -12° . Die Ndd. wurden gesammelt, mit abgekühltem A. u. später Ä. gewaschen, auf einer Thonplatte getrocknet und analysiert. — Alle diese Salze zers. sich bei Einw. von W. unter Entw. von O_2 , weshalb bei Bestimmung des H_2O_2 so verfahren wurde, daß die abgewogene Salzmenge in bis -6° gekühlte verd. Schwefels. gebracht, mit Chamäleon titriert und sodann das Titrieren in der Wärme vollendet wurde. Bei Einw. von KJ auf diese Salze wird J, von konz. Schwefels. Ozon, von verd. Schwefels. H_2O_2 frei.

Überwolframsaures Natriumhyperoxyd, $\text{Na}_2\text{O}_4 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + (\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{WO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, aus abgekühlten Legg. von Natronlauge (3 Mol. NaOH), H_2O_2 und 1 Mol. NaWO_4 ; gelbes Salz, das bei langem Stehen an der Luft weiß wird unter Verlust von W. u. Sauerstoff. — *Saures überwolframsaures Natriumhyperoxyd*, $\text{Na}_2\text{O}_4 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, aus $1\frac{1}{2}$ Mol. NaHO und 1 Mol. NaWO_4 u. H_2O_2 , unbeständige gelbe Verb., entwickelt an der Luft O_2 . Das neutrale Salz $\text{Na}_2\text{O}_4 \cdot \text{WO}_4$ herzustellen, gelang nicht. — *Überwolframsaures Kaliumhyperoxyd*, $\text{K}_2\text{O}_4 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, aus 1 Mol. $\text{KWO}_4 + 3$ Mol. KOH und Überschuß von H_2O_2 ; wird mit A. aus der Leg. als blaßgelber Nd. gefällt, der beim Trocknen auf der Thonplatte verblaßt u. einen rosagelben Schimmer behält. Beim Zerreiben explodiert dieses Salz. Es ist verhältnismäßig beständiger

als das Natriumsalz. Die Zus. des Salzes zeigt, daß die Überwolframs. sich nicht nur mit den Hyperoxyden des Typus R'_2O_2 , sondern auch mit solchen wie K_2O , vereinigt. — Das neutrale Kaliumsalz konnte nicht erhalten werden.

Aus dem Vergleich der Salze der Überurans. mit denen der Überwolframs. geht hervor, daß mit dem Abnehmen des Atomgewichtes des Elementes, welches die Übers. bildet, sich auch die Beständigkeit der Salze vermindert.

Saures übermolybdänsaures Kaliumhyperoxyd, $K_2O_2 \cdot MoO_3 \cdot H_2O_2$, aus 1 Mol. $KMoO_4 + 3$ Mol. KOH und einem kleinen Überschuß von H_2O_2 , ziegelroter Nd., der an der Luft schnell unter Verlust von O_2 abbläst und bei weiterer O_2 -Abgabe gelb wird. Beim Zerreiben explodiert dieses Salz; in kompaktem Zustande findet sogar Selbstexplosion statt. Das blaßrote Salz enthält 21,2%, das dunkelrote 33,7% H_2O_2 . — Das *übermolybdänsaure Natriumhyperoxyd*, (aus 1 Mol. $NaMoO_4 + 3 NaOH$) hat das Aussehen eines gelben Öles, welches sich schon bei -10° zers. Daher war eine Analyse nicht ausführbar. Die übermolybdänsauren Salze sind noch unbeständiger, als diejenigen der Überwolframs., und Vf. vermuten daher, daß die analogen Salze der Überchroms. (mit Kalium- und Natriumhyperoxyd) überhaupt nicht existieren können. Außerdem zeigen die Analysen, daß die Überwolframs. u. Übermolybdäns. nicht nur Hyperoxyde der Zus. W_2O_7 und Mo_2O_7 , sondern auch solche vom Typus der Überurans., WO_4 und MoO_4 , bilden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 632—36. 25/4. [21/3.] Odessa.)

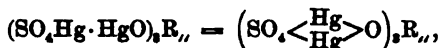
PROSKAUER.

Ludwig Mond, William Ramsay und John Shields. *Über die Okklusion von Wasserstoff und Sauerstoff durch Palladium*. (Z. anorg. Chem. 16. 325—28. 16/4. — C. 98. I. 553.)

MEYER.

Organische Chemie.

G. Denigès, *Allgemeine Reaktion der Äthylenkohlenwasserstoffe. Die entsprechenden Quecksilberverbindungen*. Die Äthylenkohlenwasserstoffe reagieren meist schon in der Kälte mit Quecksilbersulfat unter B. von in W. wl. Verbb.:



welche von HCl unter Entw. des KW-stoffes gel. werden. Vf. stellt dar die *Quecksilberverbindungen* des Trimethyläthylens (*Pentals*), $(SO_4Hg \cdot HgO)_3 C_5H_{12}$, des Dimethyläthylens, $(SO_4 < \underset{Hg}{\overset{Hg}{O}} >) C_4H_8$, und des Propylens. Die letztgenannte Verb. zerfällt sehr leicht in Merkuriosulfat u. Arkolein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. I. 1145—48. [18/4.].)

FROMM.

Roland Scholl u. M. Brenneisen, *Über die Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin*. Das Kaliumsalz des symmetr. Tetranitroäthans, $C(NO_2)_4 K \cdot C(NO_2)_4 K$, ist das fälschbare Einwirkungsprod. von Cyankalium auf Brompikrin (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2416; C. 96. II. 1023), das vom Vf. früher als Dinitromethankalium angesehen wurde, denn es liefert durch Brom *Trisbromtrinitroäthan*:

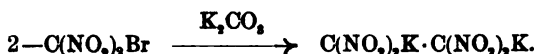


dessen Konstitution durch folgende Rkk. aufgeklärt wird: 1. Durch konz. Kalilauge wird es in ein nach Brompikrin riechendes Öl und *Monobromdinitromethankalium* gespalten:

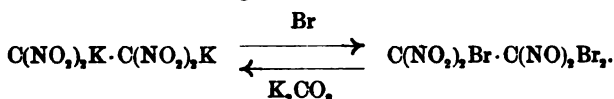


2. Durch K_2CO_3 wird zuerst eine gleiche Spaltung bewirkt, dann vereinigen

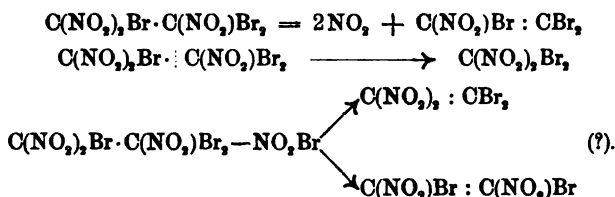
sich aber zwei Reste, $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}$, unter Austritt von Br wieder zu *s-Tetranitrodikaliumäthan*):



Diese Rk. stellt die Vollendung eines Kreisprozesses dar:

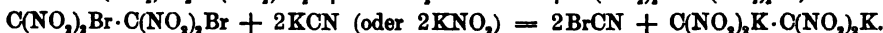
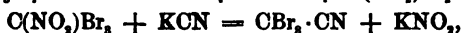
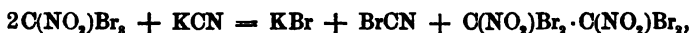


3. Beim Erhitzen unter vermindertem Druck zers. sich Tribromtrinitroäthan in Brom, NO_2 , *Dibromdinitromethan*, *Tribromnitroäthylen* und eine Verb. F. 45° (vielleicht *Dibromdinitroäthylen*):



Wahrscheinlicher ist das *Dibromdinitroäthylen* aus zwei Resten $2-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br} = \text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br} : \text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}$ entstanden und entspricht der symmetrischen Formel.

Die Bildung von *s-Tetranitroäthankalium* erklären Vff. folgendermassen (wegen der geringen Ausbeute vermuteten Vff. die Entstehung aus einem Begleiter des Brompikrins, dieser wurde zwar in dem *Dibromdinitromethan* [? s. das folgende Ref.] gefunden, das gereinigte Brompikrin reagiert aber genau wie das unreine): Es entstehen intermediär *Tetrabromdinitroäthan* und *Kaliumnitrit*, die dann *Dibromtetranitroäthan* liefern, das durch KCN oder KNO_2 in das Kaliumsalz des *Tetranitroäthans* übergeht:



Experimentelles. *s-Tetranitroäthankalium*, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{K} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2\text{K}$. Aus Brompikrin und KCN in wss. Lsg. bildet sich neben Bromcyan ein explosives Kaliumsalz, das man leichter in alkoh. Lsg. erhält. 45 g KCN, in 178 g W. gel., werden unter Kühlung u. Schütteln mit 50 g Brompikrin in 1 l A. versetzt; die krystalline Ausscheidung wird mit A.-Ä. gewaschen und in Portionen von 8 g aus wss. Methylalkohol krystallisiert. Glänzende, gelbe, prismatische Krystalle, meist mit violetter Oberflächenschimmer. Explodiert bei $270-275^\circ$ und durch Schlag; wl. in k., ll. in h. W., unl. in Methyl- u. Äthylalkohol und in Eg. Nach dem Ansäuern geht in Ä. eine rote Substanz, die mit Phenylhydrazin einen weissen Nd. vom F. etwa 150° giebt. Beim Ansäuern in der Kälte u. Ausschütteln mit k. Ä. entsteht nicht die freie Nitroverb., sondern ein Zersetzungsprod. Silbersalz, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Ag} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Ag}$, B. durch AgNO_3 in der Kälte; gelbroter, krystallinischer Nd. — Durch Brom entsteht bei Ggw. von W. in der Eiskälte *Tribromnitroäthan*, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$, intermediär bildet sich ein Öl (s. *Dibromtetranitroäthan*?). Weisses Krystallpulver aus Ä. durch Lg.; F. $124-125^\circ$ unter Zers.; der F. ist je nach dem Erhitzen sehr verschieden, da die Abspaltung von Brom schon bei 100° beginnt. Fast unl. in W., Lg., Eg., CS_2 ; wl. in Chlf., zl. in A., ll. in Ä. und besonders Aceton. Wird von den meisten

Lösungsmitteln und W. in der Hitze zers.; ist gegen sd. rauchende Salpeters. sehr beständig. Ätzende und kohlensaure Alkalien und NH_3 wirken heftig ein unter Überführung in gelbe, krystallinische, zum Teil explosive Salze. Durch Dest. bei 50 mm zerfällt es unter Entw. roter Dämpfe in *Dibromdinitromethan* *Tribromnitroäthyl*en u. *Dibromdinitroäthyl*en (?). 1. *Dibromdinitromethan*, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$, schweres, gelbliches Öl, F. $+4-5^\circ$, Kp_{16} . $78-80^\circ$; erstarrt unter 0° ; explodiert bei 158° . — 2. *Tribromnitroäthyl*en, $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Br}:\text{CBr}_3$, gelbliches, schweres, stechend riechendes Öl; Kp_{16} . $108-110^\circ$. Addiert bei 100° Brom zu einer krystallinischen Verb., wahrscheinlich *Pentabromnitroäthyl*en, $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Br}:\text{CBr}_3$, F. 147° ; ll. in A., Ä. Bzl.; krystallisiert aus Lg. oder Chlf. — 3. Festes Destillationsprodukt vom F. 45° , *s-Dibromdinitroäthyl*en, $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Br}:\text{C}(\text{NO}_2)\text{Br}$ (?), gelbliche Nadeln aus Lg. von stechend süßlichem Geruch; fast unl. in Lg., ll. in den übrigen organischen Mitteln. — Einw. von Kalilauge u. Kaliumcarbonat auf *Tribromnitroäthyl*en s. oben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 642–53. 25/4. [22/3.] Karlsruhe. Chem. Lab. der techn. Hochschule.)

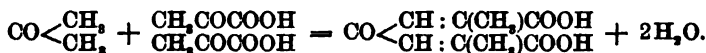
RASSOW.

Roland Scholl und M. Brenneisen, *Über einen Begleiter des Brompikrins*. *Brompikrin* siedet zwar bei 76° unter 10,5 mm einheitlich und unzersetzt, es läßt sich aber aus ihm durch Schütteln mit konz. Kalilauge u. Neutralisieren der Lauge mit CO_2 ein gelbes Salz gewinnen, das sich als *Bromdinitromethankalium*, $\text{CN}_2\text{O}_4\text{BrK}$, erwies. Wenn die B. dieses Salzes in einfacher Rk. geschieht, muß in dem Brompikrin Monobromnitromethan oder wahrscheinlicher *Dibromdinitromethan* vorhanden sein, das sich bei der Bromkalkdest. der Pikrins. folgendermaßen bilden kann:

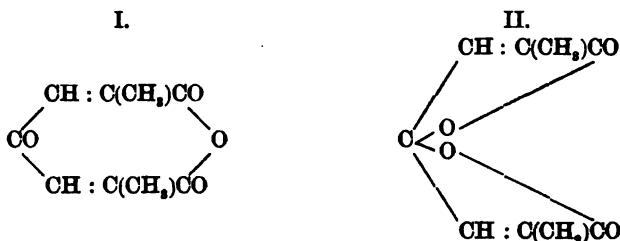


(vgl. die B. des Dinitroäthankaliums aus Bromnitro- oder Dibromnitroäthyl u. KNO_3 , bei Ggw. von alkoh. Kali; TER MEER, LIEBIG's Ann. 181. 1). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 654–55. 25/4. [22/3.] Karlsruhe. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) RASSOW.

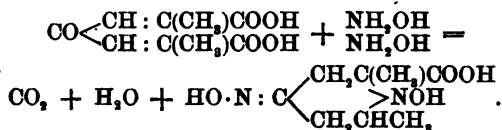
O. Doebner, *Über Acetondibrenztraubensäure (Carbonyldimethacrylsäure)*. VI. studierte die Einw. der Brenztraubens. auf Ketone; theoretisch kann dabei entweder die Methylgruppe des Acetons mit der Carbonylgruppe der Brenztraubensäure oder umgekehrt die Methylgruppe der Brenztraubens. mit der Carbonylgruppe des Acetons sich unter Austritt von W. kondensieren. Bei Ggw. von konz. H_2SO_4 als wasserentziehendes Mittel verläuft die Reaktion im ersteren Sinne unter B. des Anhydrids einer *Acetondibrenztraubensäure (Carbonyldimethacrylsäure)* nach folgender schematischer Weise:



Die Salze dieser zweibasischen S. entsprechen der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{Me}_2$, durch SS. wird sie aus ihren Salzen immer in Form ihres Anhydrids abgeschieden, das entweder als ein normales Säureanhydrid (allerdings mit einem Ring von sieben Kohlenstoffatomen), Formel I., oder aber als ein Dilakton anzusprechen ist, Formel II.:



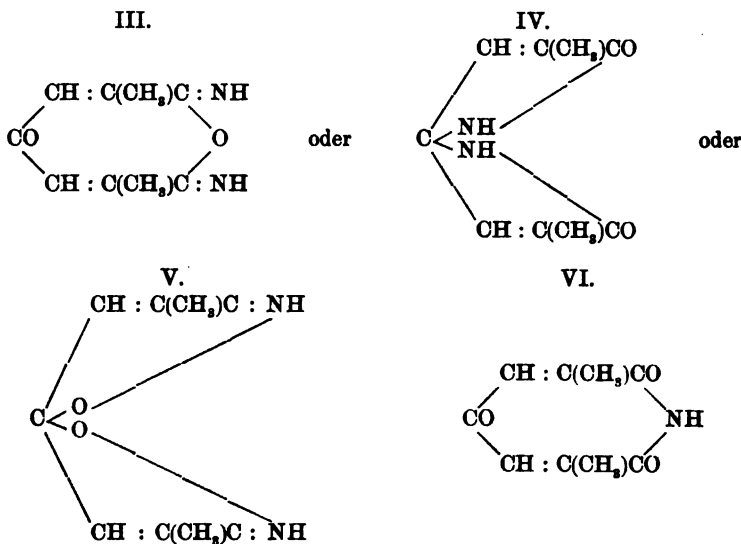
Die nachfolgend beschriebenen Reaktionsprodd. lassen sich mit beiden Formeln in Einklang bringen. — *Darstellung des Säureanhydrids.* 90 g Brenztraubens. (2 Mol.) und 45 g Aceton (ca. 1 Mol.) werden, in 120 g Eg. gel., auf Zusatz von 180 g konz. H_2SO_4 im Ölbad $\frac{1}{2}$ Stde. auf 105—110° erhitzt. Tafeln, F. 166°, Kp.₇₆₀. 234°, l. in Eg., Chlf., Methylalkohol, w. A., w. Bzl., unl. in W. und CS_2 , ll. in NaOH, reduziert ammoniakalische Silberlsg. und alkal. Kupferlsg. — *Salze:* $C_9H_8O_4Na_2 + 6H_2O$, farblose Tafeln, bei 120° sein W. verlierend und dann zu einer klebrigen M. zerfließend; Kaliumsalz, $C_9H_8O_4K_2 + 2H_2O$, farblose Nadeln, luftbeständiger als das Natriumsalz; Silbersalz, $C_9H_8O_4Ag_2$, sehr lichtempfindlich, l. in NH_3 ; Kupfersalz, grüner Nd. — *Äthylester der Acetondibrenztraubensäure*, $C_9H_8O_4(C_2H_5)_2$, farbloses Öl. — *Phenylhydrazid*, $C_9H_8O_4(NHNHC_6H_5)_2$, orangefarbene Prismen, F. 206°. — Die Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Kaliumsalz der S. verlief in der überraschenden Weise, daß aus dem zunächst entstandenen Hydroxylaminsalz sich unter Abspaltung von CO_2 und H_2O , sowie unter Addition von Wasserstoff infolge der reduzierenden Wirkung des Hydroxylamins sich das Oxim einer *N-Oxydimethylpiperidoncarbonsäure* bildete:



Nadeln, in W., A., Ä. unl., F. 209° unter Zers. — Einw. von NH_3 verläuft unter B. eines *Diimids*, $C_9H_8O_4(NH)_2$, in folgender Weise:

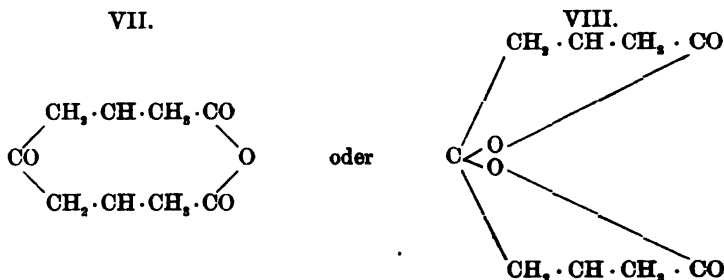


Seine Struktur ist den oben für das Anhydrid angenommenen Formeln entsprechend entweder:



Formel IV. hat die größte Wahrscheinlichkeit für sich, danach würde dem Säureanhydrid selbst die Dilaktonformel (II.) zukommen, bei Formel I. des Säureanhydrids wäre eher das Monoimid (VI.) zu erwarten. — Hydroprod. *Acetodipropion-*

säureanhydrid. 2 g der Substanz, in 100 ccm absol. A. gelöst, mit der fünffachen Menge, als berechnet, 3%ig. Natriumamalgams ca. 20 Stdn. am Rückfluskühler erhitzt. Schweifsartig riechendes Öl, $C_6H_{12}O_4$, von folgender Struktur:



Tetrabromid. 2 g des Anhydrids mit 5 g Brom und 24 g Chlf. im Rohr 5 Stdn. auf 110° erhitzt. Eigentümlich sichelförmig gekrümmte Krystalle, F. 178°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 681—86. 25/4. [24/3.] Halle. Univ.-Lab.) ROTH.

F. E. Blaise, *Neue Synthese der Dimethyl-3,3-pentandisäure-1,5*. Durch Reduktion des asymm. Dimethylbernsteinsäureanhydrids mittels Natriumamalgam in saurer Lsg. erhält Vf. das *Butanolid* (I.), Kp. 207—210°, welches durch Cyankalium bei 275—280° im Rohr nach der Gleichung:



aufgespalten wird. Durch Behandlung des Röhreninhaltes mit HCl wird statt des in der obigen Gleichung gegebenen Nitrils das entsprechende *Amid der 3,3-Dimethylpentandisäure-1,5* (II.), Nadeln aus Ä., F. 146°, isoliert u. durch KOH in die bereits



bekannte *Dimethyl-3,3-pentandisäure-1,5* übergeführt. Vf. bezweifelt, daß das von FICHTER u. HERBRAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1192; C. 96. II. 16) aus Pyroweinsäureanhydrid erhaltene Butanolid die ihm von jenen Autoren zugeschriebene Konstitution hat, und stellt Verss. zur Entscheidung dieser Frage in Aussicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. I. 1153—55. [18/4.]* Paris. Lab. de la Faculté des sciences.)

FROMM.

S. B. Schryver, *Versuche über Lauronolsäure*. Es wurde versucht, aus dem Äthyläther der Camphans. (Oxycamphers.) in der nämlichen Weise eine ungesättigte Isomere darzustellen, in welcher ROSE Teracons. aus Terebins. erhalten hat. Indessen wird Camphansäureäthylester durch Natriumäthylat nicht angegriffen. — Es wurde darauf das Verhalten der Lauronols. untersucht, zu deren Darst. im großen Maßstabe ein Verf. beschrieben wird. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurden keine bestimmten Prodd. erhalten, da die S. in ähnlicher Weise wie die Tetrahydrophtalss. vollständig verbrannt zu werden scheint. Die Lauronols. ist deshalb vielleicht ein hydriertes Benzolderivat. Salpeters. greift die Lauronols. heftig an und bildet hauptsächlich Oxalsäure; außerdem aber entsteht *Nitrocampholacton*. $C_8H_{14}O_2(\text{NO}_2)$, welche Verb. unter gewissen Bedingungen in ziemlich großer Menge erhalten wird. Die Verb. ist neutral, hat F. 171°, ist unl. in W., l. in den meisten organischen Fl. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. giebt sie das ent-

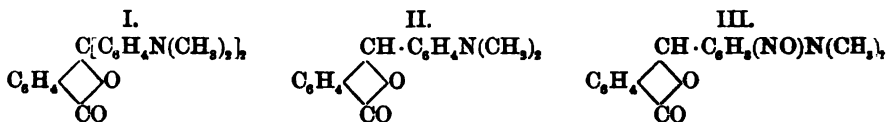
sprechende *Hydroxylaminocampholakt*on, $C_9H_{11}O_2(NHOH)$; diese Verb. hat F. 148°, reduziert FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalisches Silbernitrat in der Kälte u. ist in h. W. l., aus welchem sie bei der Abkühlung in Zwillingen quadratischer Prismen krystallisiert. Das Hydroxylaminderivat giebt bei der Oxydation mit Ferrichlorid *Nitrosocampholakt*on, $C_9H_{11}O_2(NO)$, eine hellgrüne Verb., F. 117°, die in den meisten organischen Fl. sl. ist. Bei der Reduktion mit Zinn- und Salzs. giebt Nitrocamp-holakton das *Aminocampholakt*on, $C_9H_{11}O_2(NH_2)$, eine in W. ll. Verb., die daraus in großen perlmutterglänzenden Tafeln krystallisiert; sie haben F. 39°, verwittern aber im Vakuum und haben dann F. 66°. Das Chloroplatinat zersetzt sich, ohne zu schm., oberhalb 200°; es ist kein Salz des Aminolaktens selbst, sondern der ent-sprechenden Aminooxys., $[C_9H_{11}O_2(NH_2)HCl]_2PtCl_4$. Die Nitroverb. kann auch durch Einw. von Stickstoffdioxyd auf Lauronols. erhalten werden und wird durch weitere Einw. des Dioxyds in die Nitroverb. übergeführt, die auf diesem Wege in besserer Ausbeute als durch Salpeters. erhalten wird. Auch Campholakton giebt bei Behandlung mit Salpeters. eine gewisse Menge Nitrocamp-holakton. Das salz-saure Aminocamp-holakton liefert bei Behandlung mit Kaliumnitrit *Hydroxycampho-lakt*on, F. 118° und eine Fl. von angenehmem, pfefferminzartigem Geruch.

Wenn PILOTY's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 219; C. 98. I. 609) Annahme, daß beständige Nitroverb. nur von Hydroxylaminen gebildet werden können, in denen die NHOH-Gruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, auch für cyklische Verb. gilt, kann weder die Formel von BREDT, noch die von PERKIN die Konstitution der Camphers. ausdrücken. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 98—99. [21/4.*])

BODLÄNDER.

H. Limpricht, Über die Dimethylanilinphthaloylsäure. Beim Erhitzen eines Ge-menges von Dimethylanilin und Phthalsäureanhydrid mit Chlorzink resultiert nach O. FISCHER (LIEBIG's Ann. 206. 92) das Dimethylanilinphthalein (I.), während nach Vf. durch Versetzen eines Gemenges von Phthalsäureanhydrid (45 g) Dimethylanilin (37 g) und Schwefelkohlenstoff (200 g) mit Aluminiumchlorid (40 g in kleinen Portionen) und Erwärmen die *Dimethylanilinphthaloylsäure*, $C_{16}H_{14}(CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2)[CO_2H]$ (F. 205°; gelbe, rhombische Säulen ohne Krystallalkohol aus Weingeist; gelb-liche, trikline Tafeln mit 1 Mol. Krystallalkohol aus Weingeist; ll. in A., Aceton, Essigäther; wl. in Ä., Chlf., CCl_4 , Bzl.; swl. in CS_2 ; unl. in W.; l. in SS. u. Alkalien unter B. von Salzen), entsteht. — Derivate der *Dimethylanilinphthaloylsäure*: 1. Ba-riumsalz, $(C_{16}H_{14}NO_2)_2Ba$, hellgelbe Säulen; sl. in W.; wl. in A. — 2. Silbersalz, $C_{16}H_{14}NO_2Ag$, weißer Nd., resp. sehr kleine, weiße Krystalle; schm. gegen 180° zu schwarzer Fl. — 3. Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}NO_2 \cdot HCl$ (F. ca. 190°, bräunt sich bei 170°; weiße, sehr dünne Blättchen aus Ä. mittels HCl -Gas). — 4. *Nitrosodimethylanilin-phthaloylsäure*, $C_6H_4[CO \cdot C_6H_4(NO)N(CH_3)_2][CO_2H] + H_2O$ (F. 112°, gelbe Krystalle; F. 164° der bei 120° wasserfreien Krystalle; unverändert sublimierbar; ll. in A.; schwerer l. in Bzl., Ä.; kl. in Lg.); B. aus der Dimethylanilinphthaloylsäure in verd. Salzs. mittels Natriumnitrit (Eiskühlung); giebt das Bariumsalz, $[C_{16}H_{14}(NO)NO_2]_2Ba$ (rote Prismen) und beim Kochen mit Natronlauge neben Entw. einer nach Härings-lake riechenden Base (wahrscheinlich Dimethylamin) die *Nitrosophenolphthaloylsäure*, $C_6H_4[CO \cdot C_6H_4(NO)OH][CO_2H]$ (F. 178°, hellgelbe Prismen aus Essigäther). — 5. *Di-methylanilinphthalid* (II.) (F. 188°; seidenglänzende, durchsichtige Blättchen aus h. A.; ll. in Bzl., Chlf., Aceton; weniger l. in A.; swl. in Ä.); B. aus Dimethylanilinphthaloyls. durch Erwärmen (2 Stdn.; Wasserbad) mit Ammoniak mittlerer Konzentration und Zinkstaub; l. in Natronlauge wohl unter B. der Verb. $C_6H_4[CH(OH)C_6H_4N(CH_3)_2][CO_2Na]$, welche beim Füllen mit einer S. unter Abgabe von H_2O wieder in Phthalid verwandelt wird; giebt in Lsg. in verd. Salzs. mit Natriumnitrit unter Eiskühlung das *Nitrosodimethylanilinphthalid* (III.) (F. 157°; orangegelber, krystallinischer Nd.,

resp. orangegelbe Blättchen von rhombischem Umrisse aus h. A.; ll. in A., Bzl., Essigäther; wl. in Ä.). Letzteres liefert bei der Dest. (ca. 1 Stde.) mit konz. Natronlauge unter Verflüchtigung von Dimethylamin das *Nitrosophenolphthalid*, $C_6H_4[CH \cdot C_6H_4(NO)(OH)][CO] > O$ (F. 153°; monokline, nadelförmige, gelbe, stark lichtbrechende Krystalle in Aggregaten aus A.). Dieses löst sich in Barytw. zu dem Bariumsalz, $[C_6H_4[CH(OH)C_6H_4(NO)OH][CO_2]]_2Ba$ (rote Krystalle).



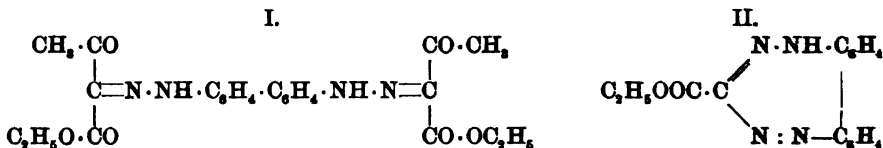
6. *Dimethylanilinhydrophthaloylsäure*, $C_6H_4[CH_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2][CO_2H]$ (F. 173°; weisse, eigentümlich zugespitzte Nadeln aus A.; ll. in A., Essigäther, Salzs.; wl. in Bzl.); B. durch Erwärmen (12 Stdn.; 70–80°) von Dimethylanilinphtaloyls. mit Zinkstaub u. Ammoniak u. Ausfällen mit Essigs.; giebt das Bariumsalz, $(C_{16}H_{16}O_2N)_2Ba$ (weisse Prismenaggregate aus W. mittels A.; all. in W.); ferner in salzs. Lsg. mittels Natriumnitrit (Eiskühlung) die *Nitrosodimethylanilinhydrophthaloylsäure*, $C_6H_4[CH_2 \cdot C_6H_4(NO)N(CH_3)_2][CO_2H]$ (F. 133°; prachtvoll orangefarbene, monokline Prismen und Tafeln aus A.; ll. in A., Essigäther, Bzl.; wl. in Ä.). (LIEBIG'S ANN. 300. 228–39. 9/3. [25/1.].)

WACHTER.

M. O. Forster, *Isomere Bornylamine*. LEUCKART u. BACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 104; C. 87. 225) haben bei Erhitzung von Campher mit Ammoniumformat auf 200° das Formylderivat des Bornylamins erhalten; das aus diesem dargestellte Bornylamin hat F. 159–160° und $[\alpha]_D - 18,6^\circ$. Der Vf. fand, daß bei der Reduktion von Campheroxim mit Natrium u. Amylalkohol zwei Basen der Formel $C_{16}H_{19}N$ entstehen, deren eine F. 163° und $[\alpha]_D + 45^\circ$, deren andere F. 180° und $[\alpha]_D - 31,3^\circ$ besitzt. Die nach LEUCKART und BACH dargestellte Base ist ein Gemisch dieser beiden Verbb. Der Vf. behält für die rechtsdrehende Base den Namen *Bornylamin* bei und bezeichnet die linksdrehende, die kein optischer Antipode zur anderen ist als *Neobornylamin*. Es wurden von beiden Basen die Formyl-, Acetyl- u. Benzoyl-derivate, sowie das Hydrochlorid, das Ohloroplatinat, das Pikrat, das Carbamid und das Phenylcarbamid dargestellt und beschrieben. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 97. [21/4.*].)

BODLÄNDER.

Edgar Wedekind, *Über die Einwirkung von Diphenyltetrazochlorid auf Acetessigsäure und Benzaldehydphenylhydrazons*. (2. Abhandlung.) *Über Cycloformazylverbindungen und verwandte Körper*. Wie früher (LIEBIG'S ANN. 295. 324–39; C. 97. I. 1050) gezeigt wurde, resultiert bei Gegenwart von Alkali durch Einwirkung von Diphenyltetrazochlorid (1 Mol.) auf zwei Mol. Acetessigester das *Dibutanonsäureester-2-phenylhydrazon*, (I.), während bei Anwendung von einem Mol. Acetessigester der *Cycloformazylameisensäureester* (II.), ein dreizehngliedriger Ring



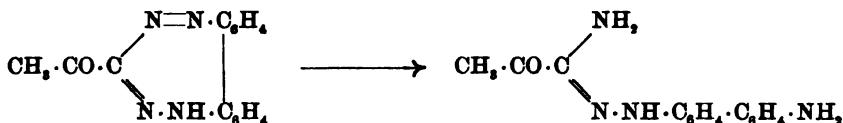
von charakteristischen Eigenschaften, sich bildet. In Ausdehnung der Untera. auf die freie Acetessigs. liess Vf. auf verseiften Acetessigester (20 g), welcher sich in ca. 1,5 Liter einer mit Eis gekühlten 20%igen Sodalslg. befand, aus 28,5 g Benzidin

bereitetes Diphenyltetrachlorid (in dünnem Strahle zugegeben) einwirken und erhielt ohne B. eines hydrazonartigen Nebenprod. in verhältnismäßig sehr geringer Ausbeute das *Cycloformaxylmethylketon* (III.), $C_{18}H_{18}N_4O$ (sintert bei 170° , oberhalb 220° keine Veränderung mehr, amorphes, braunrotes Pulver aus sd. Chlf. mittels Lg.; am leichtesten l. in Chlf., bedeutend weniger l. in Eg., Aceton, Bzl., wl. in CS_2 , A., Ä.; unl. in Lg., W.; Lsg. in konz. Schwefels. dunkelgrün, beim starken Erhitzen schmutzgrün, durch W. unverändert wieder gefällt).

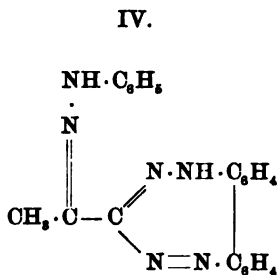
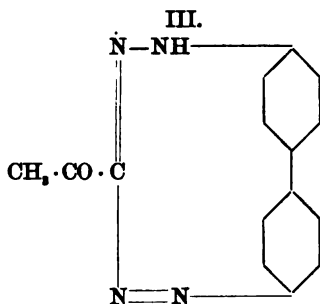
Diese Verb., ebenfalls ein dreizehngliedriger Ring, ist durch die Gruppe CH_3-CO- charakterisiert und zeigt, entsprechend seinem ähnlichen engen Bau des Moleküls, dieselben physikalischen Eigenschaften wie der Cycloformaxylameisensäureester, d. h. ist schwerlöslich, schwerschmelzbar und schwerverbrennlich.

Ein Vergleich mit dem gewöhnlichen Formaxylmethylketon (BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2783; C. 94. I. 145) ergab folgendes: 1. Konz. Schwefels. wirkt im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Keton nicht ein.

2. Alkoh. Schwefelammonium entfärbt eine Lsg. des cyclischen Ketons ebenso schnell als eine solche des gewöhnlichen, so daß der Prozeß wohl als eine von der Diphenylbindung unabhängige Azospaltung aufgefaßt werden kann. Die resultierende Verb. (F. 145— 148° ; sintert bei 120° ; bräunliche, beim Erkalten stark reflektierende Prismen aus möglichst wenig h. Chlf.) ist vielleicht *Acetyl-p-aminodiphenylamidrazon*:

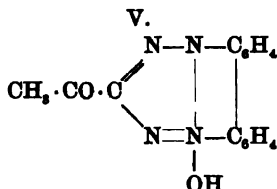


3. Die Einwirkung von Phenylhydrazin (berechnete Menge in Eg.-Lsg.) auf das Cycloketon (5 g in möglichst wenig Chlf. gelöst) verläuft anormal, indem nicht eine dem Phenylazomethylosotriazon entsprechende Ringkombination gebildet wird, sondern neben einem in geringer Menge auftretenden, in Alkali l. Körper (F. ca. 197° , orangegelber Nd. aus der alkal. Fl. mittels verd. Salzs.; aus Chlf.-Lg.; in konz. Schwefels. karmoisinrot l.) als Hauptprod. eine in Natronlauge unl. Verb., wohl *Cycloformaxylmethylketonphenylhydrazon*, (IV.), $C_{21}H_{22}N_6$ (F. $205-210^\circ$, sintert von 165° an; hellbraunes Pulver aus Chlf.-Lg.; in konz. Schwefels. braunrot l.; Lsg. in Chlf. tiefrot) entsteht. Die tiefrote Lsg. in Chlf. und die langsame Entfärbung derselben mittels Amylnitrit und Salzs. weisen auf ein Formaxylderivat, und die Schwerverbrennlichkeit auf eine Cycloverb. hin.

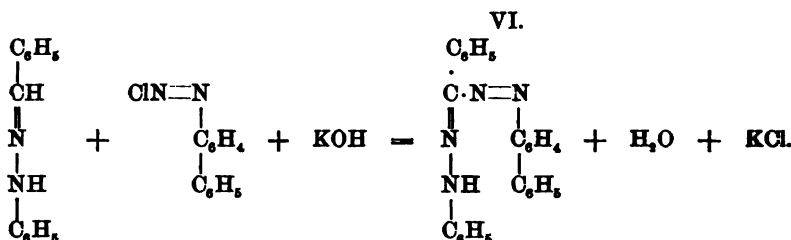


4. Die Oxydation des Cycloketons (2,5 g in ca. 70 ccm Chlf. gelöst und mit 2 g 24%ig. alkoh. Salzs. versetzt) mittels gasförmiger salpetriger S. unter Kühlung

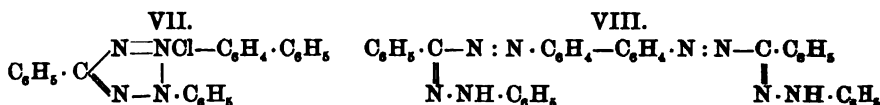
führte zu der Base *Diphenyltetrazolumhydroxydmethylketon*, (V.) (sintert bei 250°; bei 190—195° Übergang der gelben Farbe in grau; gelbe M., nicht analysenrein; l. in A. unter Dissociation; sonst unl.), deren Salze dieselben Eigenschaften (Schwerlöslichkeit, Unschmelzbarkeit, Schwerverbrennlichkeit, Neigung zur Dissociation) besitzen, wie die früher (LIEBIG's Ann. 295. 328; C. 97. I. 1050) beschriebene Ringkombination.



Bei Einw. von Diphenyltetrazochlorid auf Körper, die nur ein freies Wasserstoffatom am Kohlenstoff besitzen, war zu vermuten, daß die beiden Diazogruppen derselben sich mit zwei Molekülen des betr. Körpers, z. B. des Benzaldehydphenylhydrazons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, verketteten, so daß in letzterem Falle das Diformazylbenzol (s. u.) resultieren müßte. Letzteres entstand jedoch bei dieser Rk. nur in geringer Menge, und zwar in unreinem Zustande (F. 195—217°), indem demselben noch ein hochschm. Körper anhaftete. Als Hauptprod. bildete sich aus dem Diphenyltetrazochlorid (aus 9,25 g Benzidin) und dem Benzaldehydphenylhydrazon (aus 10,6 g Benzaldehyd) in alkoh. Lsg. bei 35—40° das *p*-Phenylformazylbenzol (*Formazyldiphenyl*), (VI.), $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4$ (F. 174°; amorphes, dunkelviolettes, Pulver resp. grünviolettes Krystallmagma von bronzefähnlichem Reflex aus Chlf. mittels A.; ll. in Chlf.; weniger l. in Aceton, CS_2 , Bzl., Lg.; fast unl. in Ä., Eg., A.; Lsg. in konz. Schwefels. rot, beim Erwärmen gelbbraun). Es war also eine Diazogruppe durch den A. unter Elimination des Stickstoffs und B. vom *p*-Diphenyldiazoniumchlorid reduziert worden, welch' letzteres dann in normaler Weise mit einem Mol. Benzaldehydphenylhydrazon das *p*-Phenylformazylbenzol gab:



Durch Oxydation mittels salpetriger S. wird das *p*-Phenylformazylbenzol in *p*-Phenyltriphenyltetrazolumchlorid, (VII.) (F. 175°; sintert bei 156°; Dunkelfärbung bei 143°; kleine, gelbliche Nadeln aus A. mittels W.) übergeführt.

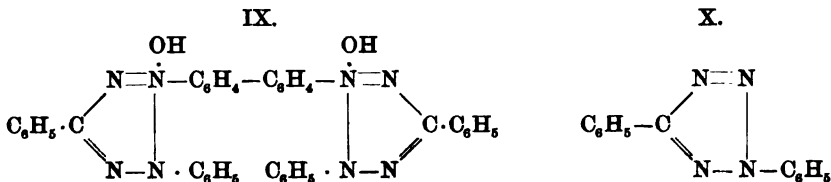


Alkoholische Diphenyltetrazochloridlsg. giebt bei 40—45° mit alkal. Phenol das *p*-Phenylazobenzol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (F. unscharf 280—300°; sintert gegen 240°; prächtige, bronzartige Blättchen von starkem Reflex aus h. Anilin, resp.

braunes Pulver; l. in A., Aceton; wl. in Ä., Bzl., Eg.; Lsg. in konz. Schwefels. kar-
moisinrot und daraus wieder unverändert durch W. gefällt; l. in w. Alkalien, h. Am-
moniak), dessen Kalisalz Seide hellgelb anfärbt.

Dafs eine Diazogruppe im Diphenyl eine gröfsere Beständigkeit besitzt, als die
andere, steht mit der B. mancher unsymmetrischer Tetrazofarbstoffe, wie Kongogelb
en pate, im Einklange.

Wässriges Diphenyltetrazochlorid (aus 4,8 g Benzidin) giebt mit Benzoyl-
ameisensäurephenylhydrazon (12 g in Sodalg.) (F. 153°; Nadeln aus verd. A.; s. a.
v. PECHMANN) unter Eiskühlung und Alkalisichalten der Rk. mittels Natronlauge
das *Diformazylbenzol*, (VIII.), $C_{28}H_{20}N_8$ (F. 185—190°; sintert bei 177°; rotviolett
Pulver, resp. dunkelviolette, fast schwarze Krystalle; l. in Chlf.; wl. in A., noch
weniger l. in Bzl., Eg., Ä., CS_2 ; unl. in Lg., W.; Lsg. in konz. Schwefels. schmutzig-
grün, beim Erhitzen zers.), das mittels salpetriger S. zu *Bistriphenyltetrazolumhydr-
oxyd*, (IX.), (sintert von 260—278°; gelbes Pulver, resp. Nd. aus A.), einer hochmole-
kularen Base, oxydiert wird, deren Salze ausserordentlich leicht unter Zers. dissociieren.
Durch alkal. Reduktionsmittel wird diese Base wieder in Diformazylbenzol zurück-
verwandelt.



Mit Brenztraubensäurephenylhydrazon (Lsg. in Kalilauge) giebt Diphenyltetrazo-
chlorid (berechnete Menge) unter Eiskühlung einen braunen Nd. (hellbraunes
Pulver aus Chlf.-Lg.; Lsg. in konz. Schwefels. graubraun), der wahrscheinlich *Di-
formazylmethan*, $CH_3-C(NH-C_6H_5)-N-N-C_6H_5-C_6H_5-N-N-C_6H_5-CH_3$, ist.

Hinsichtlich der Frage, ob bei Gebilden, die Kohlenstoff und mindestens 4 Atome
Stickstoff enthalten, das fünf- oder das sechsgliedrige System bei der Ringschließung
bevorzugt wird, ergibt sich, dafs dieses für den fünfgliedrigen Ring der Fall ist, wie
z. B. bei der Überführung von Guanazylbenzol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 450;
C. **97**, I. 648) in Diphenyltetrazol (X.) hervorgeht. (LIEBIG's Ann. **300**, 239—58.
9/3. Riga. Chem. Lab. d. Polytech.)

WACHTER.

A. Hantzsch, *Notizen über Diazocyanide und die Reaktion von Diazokörpern
mit Benzolsulfinsäure*. Die Regel, dafs die labilen Syndiazocyanide durch Ein-
tragen von KCN in die schwach sauer gehaltene Lsg. von Diazoniumsalzen sich
bilden (vergl. O. W. SCHULTZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 666; C. **95**, I. 921 und
K. DANZIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2529; C. **97**, II. 1177), während bei um-
gekehrter Reihenfolge Diazoimidocyanide entstehen (siehe GABRIEL, Ber. Dtsch.
chem. Ges. **12**, 1637 und SCHULTZE a. a. O.), wird manchmal modifiziert, besonders
wenn nicht alle drei möglichen Körper wirklich existieren. So erhält man unter
beiden Bedingungen dasselbe tiefrote, nicht isomerisierbare *Pseudocumoldiazocyanid*,
 $C_6H_5(CH_2)_3 \cdot N : CN$, F. 38—39°, wahrscheinlich eine Synverb., sehr labil und kuppe-
lungsfähig. Auch sonst entsteht beim Eintragen der Diazoniumsalze in die alkal.
reagierende KCN-Lsg. manchmal zuerst die Syndiazoverb., wie aus dem tiefen
F. u. dem Kuppelungsvermögen der rasch isolierten Prodd., besonders beim p-Chlor-
und p-Bromanilin, hervorgeht. p-Bromanilin liefert, diazotiert und in KCN-Lsg.
eingetragen, zuerst eine orangefarbene, kuppelnde Verb., die erst nach 30—40 Min.

braungelb wird, u. dann aus *p*-Bromantidiazoisimidocyanid, $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{CN}$, besteht; Krystalle aus Lg., F. 109—110°; sehr beständig. Ähnlich verhält sich *p*-Chlorantidiazoisimidocyanid, F. 103—105° unter Zers.

Sehr rasch, schon bei 0°, entstehen *Syndiazocyanide* aus *Diazooxyden* und Blausäure:



Diese Rk. spricht gegen die Auffassung der Diazooxyde als Diazoniumverbb., besonders da sie auch durch Kaliumsulfid sehr schnell in Syndiazosulfonate übergehen, während ihre Umwandlung in Diazoniumchloride, weil mit Isomerisierung verbunden, längere Zeit braucht. — Diazooxyde werden durch Benzolsulfin. in wss. Lsg. sehr rasch u. glatt in *Diazosulfone* umgewandelt. (*p*-Chlordiazophenylsulfon hat den F. 106—107°. Das *Additionsprodukt* von *p*-Toluolsulfinsäure und *o*-Diazobenzolsäure hat den F. 186°, nicht 180°.)

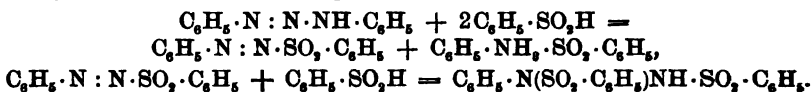
Diazosulfone entstehen auch aus manchen Syndiazocyaniden durch Benzolsulfin. statt der Benzolsulfin.-Additionsprodukte (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2548; C. 97. II. 1180). Pseudocumolsyndiazocyanid „kuppelt“ mit Benzolsulfin. in alkoh. Lsg. unter Drehung in die Antikfiguration zu *Pseudocumolantidiazosulfon*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, F. 84°. — Die *Diazosulfone* kuppeln als Antidiazoverbb. mit β -Naphtol in alkal. Lsg.; besonders leicht, wenn im Benzolkern Methylgruppen sind. Überhaupt verhalten sich Syn- und Antidiazoverbb. in vielen Fällen nur graduell verschieden, während Syndiazokörper und Diazoniumsalze durchaus verschieden reagieren und nur, weil sie leicht ineinander übergehen, sich vielfach analog verhalten.

Keine Additionsprodd. mit Benzolsulfin. liefern die Diazonaphtalinoxyde und die Azoverbb. der Fettreihe.

Das dem Diazosulfon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, strukturisomere *benzolsulfonsäure Benzoldiazonium*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$, existiert wahrscheinlich in stark verd. wss. Lsg. Da sich Diazoniumhydrat mit Benzolsulfin. scharf titrieren läßt, enthält die

Lsg. die Ionen $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}^+$ und $\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5^-$. Die Lsg. verliert ihr Kuppelungsvermögen in einigen Tagen und ist dann nach Art der Diazoniumsalze in Stickstoff, Phenol und freie S. gespalten.

Durch Einw. von *Benzolsulfinsäure* auf *Diazoamidverbindungen* bilden sich farblose *Additionsprodukte* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2558), die aber Derivate der *Diazosulfone* sind. Die Rk. ist folgende:



Dieses letztere Additionsprod. hat den F. 175—176°. Die Rk. läßt sich in Bal- oder Chlf.-Lsg. leicht in ihren Phasen verfolgen, sie verläuft schnell in alkoh. Lsg. bei Ggw. von viel Benzolsulfin. *Unsymmetrische Diazoamidverbindungen* reagieren hierbei einheitlich (wie gegen Phenylcyanat), wenn beide Komponenten erheblich elektrochemisch von einander abweichen — *p*-Bromdiazaoamidobenzol liefert nur, und *p*-Nitrodiazaoamidobenzol fast nur gewöhnliches Diazosulfon neben *p*-Bromanilin und *p*-Nitroanilin —, sie reagieren zum Teil tautomer (wie gegenüber ionisierten oder ionisierbaren Stoffen), wenn die elektrochemische Differenz nicht so groß ist. *p*-Toluoldiazoamidobenzol giebt neben Anilin auch *p*-Toluidin. Mitbearbeitet von M. Schmiedel (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 636—42. 25/4. [25/4.]) RASSOW.

St. v. Kostanecki u. D. Maron, Über das 2-Oxydibenzalacetom. Im Anschluß an die Unterss. von KOSTANECKI und HALLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2947;

C. 98. I. 247) beschreiben Vff. einige Farbstoffe mit dem komplexen Chromophor $C:O:CO:C:O$. Dieselben wurden nach CLAISEN durch Einw. von Aldehyden auf ein aus dem Aceton dargestelltes ungesättigtes Keton $R \cdot CH:CHCOCH_3$ nach folgender Gleichung erhalten:



Bisher wurden nur Benzaldehyd, Furfurol und Piperonal zu den Synthesen verwandt; die dabei entstehenden Verb. wurden besonders auf ihr charakteristisches Verhalten gegen konz. H_2SO_4 und nachherigen Zusatz von W. geprüft.

Benzalpiperalaceton, $CO < \begin{smallmatrix} CH:CHC_6H_5 \\ CH:CHC_6H_5 \end{smallmatrix} < \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} > CH_3$. Durch Einw. von Piperonal

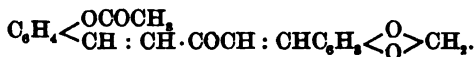
auf Benzalaceton, sowie durch Paarung des Benzaldehyds mit Piperonalaceton. Krystallkrusten, F. 115° , in konz. H_2SO_4 lösl. mit fuchsinroter Farbe, bei Zusatz von W. entsteht ein dunkel gefärbter, flockiger Niederschlag. — *2-Oxydibenzalaceton*,

$C_6H_5 < \begin{smallmatrix} OH \\ CH:CHCOCH:CHC_6H_5 \end{smallmatrix}$. Durch Einw. von Benzaldehyd auf *2-Oxybenzalaceton* (HARRIES). Gelbe Blättchen, bei 139° schm., wie das 2-Oxybenzalaceton, doch sind seine alkal. Lsgg. tiefer gefärbt, als die der beiden isomeren o-Oxybenzalacetophenone, so daß das eine Chromophor mehr auch hier auf die Nuance von Einfluß ist, wie es HALLER und KOSTANECKI gefunden haben. — *2-Acetoxydibenzalaceton*,

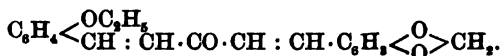
$C_6H_5 < \begin{smallmatrix} OCOCH_3 \\ CH:CHCOCH:CHC_6H_5 \end{smallmatrix}$. Nadeln, F. $72-73^\circ$. — *2-Oxybenzalpiperalaceton*,

$C_6H_5 < \begin{smallmatrix} OH \\ CH:CH \cdot COCH:CH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix} < \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} > CH_3$. Durch Einw. von Piperonal auf 2-Oxy-

benzalaceton, kleine, gelbe Krystalle, F. 168° , lösl. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe, auf Zusatz von W. fällt ein dunkelvioletter Nd. aus, der in Alkalien mit violetter Farbe sich löst. — *2-Acetoxybenzalpiperalaceton*:



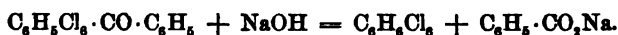
Bernsteingelbe Krystalle, F. $144-145^\circ$. — *2-Äthoxybenzalpiperalaceton*:



Beim Kochen der alkoh. Lsg. des 2-Oxybenzalpiperalacetons mit 1 Mol. KOH und etwa 1 Mol. Äthyljodid. Aus A. gelbe Nadeln, F. $90-91^\circ$. In konz. H_2SO_4 l. mit rotvioletter Farbe, auf Zusatz von W. entsteht ein schmutzig violetter Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 726-30. 25/4. [6/4.] Bern. Univ.-Lab.) ROTH.

Karl Schaum, *Über die Krystallisation des unterkühlten Benzophenons*. Aus den Vers. ergibt sich, daß die Temperaturgrenze, bei welcher das Benzophenon aus dem metastabilen in den labilen Zustand übergeht, tiefer als -20° und höher als -79° liegt. Weil der Vf. glaubt, daß ein wirklicher labiler Zustand sich nicht längere Zeit halten kann, schließt er, daß die Temperaturen, bei welchen sich das Benzophenon dauernd im unterkühlten Zustande halten läßt, dem metastabilen Gebiet angehören. Bei -79° erstarrten alle unterkühlten Proben des Benzophenons, wenn auch erst nach längerer Zeit. Nicht nur Krystallkeime, sondern auch andere feste Körper, sowie Veränderungen der Glasoberfläche vermögen die Krystallisation des unterkühlten Benzophenons zu befördern. Auffälliger Weise erstarrte das Benzophenon auch bei starker Unterkühlung immer direkt in der stabilen Modifikation; die früher erhaltene labile krystallisierte Modifikation wurde in diesen Vers. nicht beobachtet. (Z. physik. Ch. 25. 722-28. 29/4. Marburg. Chem. Inst.) BODL.

Francis Edward Matthews, *Einige Derivate des Benzophenons*. Benzophenon giebt bei Sättigung der Lsg. in wasserhaltigem Chlf. mit Chlor und intensiver Belichtung sehr leicht ein Hexachlorid, $C_6H_2Cl_6 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Es scheint, daß bei dieser Darstellungsart nur eine Modifikation der Verb. entsteht. Es gelang auf keine Weise, mehr als sechs Atome Chlor an das Benzophenon zu addieren. Aus Acetophenon konnte kein Hexachlorid erhalten werden. *Benzophenonhexachlorid* bildet aus Xylol glänzende, farblose Krystalle, F. 215°. Es ist sehr beständig, entwickelt aber bei der Erhitzung weit über den F. Chlorwasserstoff und Benzoylchlorid und giebt ein schweres, gelbes Öl, aus welchem Trichlorbenzophenon im krystallisierten Zustand isoliert wurde. Bei der Zers. mit alkoh. Natron erfolgen zwei Rkk. Bei der einen wird Chlorwasserstoff eliminiert und *Trichlorbenzophenon* gebildet, welches aus Aceton bei langsamer Verdunstung in großen hexagonalen Prismen oder Tafeln krystallisiert und bei 131° schm. Die zweite Rk. erfolgt nach der Gleichung:



Das hierbei entstehende Benzohexachlorid giebt bei der Zers. 1 : 2 : 4 Trichlorbenzol. Benzophenonhexachlorid giebt bei der Nitrierung ein Mononitroderivat der Formel $C_6H_2Cl_6 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)$, welches in hellgelben Nadeln krystallisiert und bei 159° schm. Die Verb. wird durch alkoh. Natron in derselben Weise zersetzt, wie die Stammsubstanz. Die Prodd. sind 1 : 2 : 4-Trichlorbenzol, *m*-Nitrobenzoesä., eine kleine Menge einer Azoverb. und *m*-Nitrotrichlorbenzophenon. Letztere Substanz bildet aus Aceton hellgelbe, hexagonale Tafeln, F. 143°. Benzophenonhexachlorid l. sich in h. rauchender Schwefels. unter B. einer Sulfons. Aus dieser wurde das Bariumsalz dargestellt. Es krystallisiert in Aggregaten von Nadeln und enthält 7½ H₂O. Durch Alkalien wird die Verb. leicht zers., da die Prodd. der Zers. nicht gut krystallisieren, sind sie nicht weiter untersucht worden. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 97—98. 21/4.)

BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

C. F. Cross, E. J. Bevan u. Claud Smith, *Die Kohlehydrate des Gerstenstrohs* (vgl. Proceedings Chem. Soc. 1896/97. Nr. 182. 149; C. 97. II. 544). Die Unters. über wachsende Gerste wurden fortgesetzt, und die Beobachtungen erstreckten sich auch auf Gerste, die unter abnormen Bedingungen, nämlich nach Entfernung der Ähren während der Blüte, gewachsen war. Dieser Eingriff ist auf das Verhältnis der Furfural bildenden Kohlehydrate zu den gesamten Kohlehydraten ohne Einfluß. Es ist hierdurch festgestellt, daß dieses Verhältnis unter den verschiedensten künstlichen und natürlichen Bedingungen konstant ist. Daraus ergibt sich, daß die Furfuroide direkt durch Assimilation entstehen und nicht aus den Hexosen durch sekundäre Oxydation gebildet werden. — Durch Unterdrückung der Samenb. wird das Reifen des Strohes aufgehalten. Die Gehalte an Cellulose und das „permanente Gewebe“ sind im normalen Stroh 30 u. 10%, höher als in dem Stroh, welches nach Entfernung der Ähren während der Blüte gewachsen ist. Letzteres Stroh wird leichter durch SS. hydrolysiert, und die Lsg. wird nach der Neutralisation leichter durch Hefe vergoren. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 96—97. [22/4.])

BODLÄNDER.

Emil K. Blümmel, *Der Überzug der Traubenbeere*. Der Überzug besteht, wie dies schon lange bekannt ist, aus Glyceriden (Fetten), die sich im „Reif“ der Früchte als außerordentlich kleine Körnchen wahrnehmbar machen. Kocht man die Hülsen der Früchte mit 95%igem A. aus, so l. sich der „Reif“ darin und hinterbleibt nach der Ausscheidung aus der Lsg. als grünlichweiße, wachsartige Masse, F. 70—73° C.

Die Menge des Wachskörpers beträgt 1,5—1,6% des Gewichtes der feuchten Hülsen. Vf. glaubt, daß der Anreim der Beeren aus einem Gemenge von Stearin, Palmitin, Laurin, Myristin, Pelargin und Önanthin bestehe. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 12. 139—40. 24/4.)
PROSKAUER.

Ugo Biffi, *Zur Kenntnis der Spaltungsprodukte des Caseins bei der Pankreasverdauung.* Durch Einw. von Trypsin auf Casein wurden ca. 4% Tyrosin erhalten Das durch Ammonsulfat nicht aussalzbares Antipepton enthielt etwas Phosphor und im Mittel: 49,7% C, 7,2% H, 16,3% N, 1,3% S.; es verhielt sich im übrigen wie Fibrinantipepton. Die Albumosen des Caseins bestanden fast ausschließlich aus sekundären. In der Verdauungsf. findet sich der aus dem Casein stammende Phosphor teils in anorganischer, durch Magnesiamischung fällbarer, teils in organischer, durch Magnesiamischung nicht fällbarer Form. Die Menge der Phosphors. nimmt mit fortschreitender Verdauung zu, und zwar sowohl als Folge der Wirkung des Fermentes als der des Alkalis. (VIRCHOW's Arch. 152. 130—57. 19/4. Berlin. Chem. Lab. des pathol. Inst.)
SIEGFRIED.

E. Meissl, *Über die Rolle des Sauerstoffes beim tierischen Stoffwechsel.* Während LAVOISIER annahm, daß eine durch die Organe produzierte kohlenstoff- und wasserstoffreiche Fl. in den Lungen verbrannt wird, erkannte LIEBIG, daß außer stickstofffreien Stoffen, den Kohlehydraten und Fetten, im tierischen Körper auch stickstoffhaltiges Material, Eiweiß, oxydiert wird. Bei der Muskelthätigkeit wird stickstoffhaltiges Material, welches die organisierten Formen bildet, verbraucht und durch die eiweißartigen Körper der Nahrung, die deshalb die gewebusbildenden oder plastischen Nahrungsmittel genannt wurden, wieder aufgebaut. Nach LIEBIG werden die Kohlehydrate und Fette zur Lieferung von Wärme u. zum Schutze der plastischen Stoffe verbrannt, die Eiweißstoffe bei der Muskelarbeit, so daß der Sauerstoff direkt nur auf die stickstofffreien Stoffe wirkt. In je größeren Mengen er vorhanden ist, umso mehr werden diese Stoffe oxydiert. Vor allem durch PETTENKOFER und VOIT wurde bewiesen, daß der Sauerstoff nicht die nächste Ursache der Stoffzersetzung ist, daß die verschiedenen Stoffe nicht je nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff verbrennen, also am leichtesten das Fett, dann Kohlehydrate und dann Eiweiß, sondern, daß am leichtesten Eiweiß, am schwierigsten das Fett oxydiert wird.

PFLÜGER zeigte, daß die Oxydationen nicht im Blute, sondern in den Geweben verlaufen. Hierbei werden die Stoffe nicht glatt verbrannt, sondern es treten erst Spaltungen, hydrolytische und oxydative ein, bei denen Energie frei wird. Auf der anderen Seite finden auch Synthesen wie im Pflanzenorganismus unter Verbrauch von Spannkraft statt. Diese Energie wird zuvor durch oxydative Vorgänge freigemacht. — Der Mensch macht täglich etwa 17—18000 Atemzüge bei einem Verbrauche von 750 Litern Sauerstoff u. liefert 900 Liter Kohlenst. und 330 Liter Wasserdampf. Der Sauerstoff hat vor allem die Aufgabe, in die durch die Dissociation der komplizierten Bestandteile des Tierkörpers u. der Nahrung entstehenden Spaltungsprodd. einzutreten u. sie vollständig zu verbrennen. (Pharm. Post 31. 165—68. 10/4. 15/1. Wien. Vortrag.)
SIEGFRIED.

Adolf Magnus-Levy, *Über den Stoffwechsel bei akuter und chronischer Leukämie.* Der Stoffwechsel bei akuter Leukämie unterschied sich wesentlich von dem bei chronischer. Im ersteren Falle wurden hohe Urinmengen, große Stickstoff- und sehr große Harnsäuremengen im Harn mit prämortaler Steigerung des Stickstoffverlustes, im letzteren Falle ziemliche Gleichmäßigkeit der N-Ausscheidung und mäßige Harnsäuremengen beobachtet. Mit der Ausscheidung der Alloxrkörper läuft die vermehrte Leukocytenzahl im Blute teils parallel, teils nicht, so daß eine Abhängigkeit

der ersteren von der letzteren nicht angenommen werden kann. Ferner war bei akuter Leukämie die Phosphorsäureausscheidung bedeutend vermehrt. Da gleichzeitig die Ausscheidung des Kalkes nicht gesteigert war, stammt die Phosphorsäure nicht aus den Knochen, sondern aus organischen Phosphorverb., möglicherweise aus Nucleinen. In diesem Falle erklärt sich gleichzeitig die vermehrte Harnsäureausscheidung durch gesteigerten Zerfall von Nucleinen. (VIRCHOW's Arch. 152. 107—30. 19/4. Berlin. Erste med. Abteilung d. städt. Krankenhauses am Urban.)

SIEGFRIED.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Elektrochemie. Henri Pierre Marie Brunel, Besançon, Doubs, Frankreich, Elektrolyseapparat mit Quecksilberkathode. Der App. besteht aus zwei in einander angeordneten Kufen, mit trichterförmig geneigten Böden, deren Zwischenraum von dem als Kathode dienenden Quecksilber ausgefüllt wird, so daß das an dem porösen Boden der inneren Kufe, welche die Anode enthält, sich bildende Amalgam beständig an diesem nach der Seite emporsteigt, woselbst es entweder einer sofortigen Zerlegung (z. B. durch (Wasser) unterliegen oder durch eine Rohrleitung direkt abgeleitet werden kann. (Patentbl. 19. 206. DRP. 96020. 18/5. 97.)

E. Andreoli, Camberweil, Grafschaft London, Dreikammeriger Oxonapparat. Um die Luft nach ihrer Ozonisierung versetzenden Einflüssen rasch zu entziehen, ist der dreikammerige Oxonapp. mit einem Abzugskanal von größerem Querschnitt als der des Eintrittsrohrs versehen. In der mittleren Kammer sind besonders gestaltete Elektroden angeordnet. Diese sind hohl und abwechselnd an zwei gegen einander isolierte Rohrleitungen mit Kühlwasser angeschlossen. (Patentbl. 19. 226. DRP. 96058. 4/8. 96.)

Léger Bomel und Bisson, Bergès & Cie., Paris, Negative Elektrode für Akkumulatoren. Die negative Elektrode von Zinkakkumulatoren taucht mit ihrem unteren Ende in einen niedrigen, mit Quecksilber gefüllten Trog. Beim Laden des Akkumulators findet durch das Hochklettern des Quecksilbers an dem sich bildenden Zinkniederschlag eine Amalgamierung des letzteren statt, während beim Entladen das frei werdende Quecksilber wieder in den Trog zurückfällt. (Patentbl. 19. 157. DRP. 96082. 24/6. 97.)

Fredrik Störmer, Christiania, Waschapparat für Amalgam. Der App. besteht aus zwei auf einer rotierenden Welle angeordneten Scheiben, zwischen welchen an ihrem äußeren Umfange eine große Anzahl Stangen befestigt ist, die bei der Rotation in einem mit Amalgam und Wasser gefüllten Behälter beständig das Amalgam mit sich ins Wasser heraufnehmen und somit der Einwirkung des Wassers eine große Oberfläche darbieten. (Patentbl. 19. 283. DRP. 96386. 10/7. 97.)

Mousterde, Chavant & George, Lyon, Geschlossenes Sekundärelement mit Füllhals. Die innere Elektrode des durch Patent Nr. 92328 geschützten Sammlers setzt sich, um den Sammler gasdicht abzuschließen und den Elektrolyten unter Druck zu stellen, in einen verschließbaren Flaschenhals fort. (Patentbl. 19. 273. DRP. 96428. 16/2. 97; Zus.-Pat. zu 92328. 11/3. 96; vgl. C. 97. II. 823.)

Elektrizitäts-Gesellschaft Triberg, G. m. b. H., Triberg, Traggerüst für Sammlerelektroden. (Patentbl. 19. 274. DRP. 96429. 6/4. 97.)

Wasserreinigung. Frau Grandjean, geb. Albertine Unold, Paris, Verfahren zur Herstellung einer Filtermasse. Eine besonders reine, gut filtrierende Masse erhält man aus Papierstoff, wenn man ihn trocken zerkleinert, z. B. durch an rotierende Arme gelenkig befestigte Hämmer, und hierauf, ebenfalls auf trockenem Wege, in geeignete Formen preßt. (Patentbl. 19. 224. DRP. 95835. 27/11. 94.)

Edmund Wehrenfennig, Wien, *Mischvorrichtung für Wasserreinigungsapparate*. Der die gelösten Reagenzien aufnehmende Mischapp. besteht aus sich umfassenden konzentrischen Ringkammern, in welche die betreffenden Lsgg. gesondert eintreten. Bei ihrem Austritt treffen sie in entgegengesetzten Bewegungsrichtungen auf einander und vermischen sich dadurch gründlich sowohl unter einander als mit dem zu reinigenden Wasser. (Patentbl. 19. 224. DRP. 96061. 17/12. 95.)

Richard Kurka, Wien, *Wasserfilter*. Das Filter besteht aus einzelnen porösen, senkrecht neben einander angeordneten Filterröhren, die zum Teil mit Sand umschüttet sind und durch obere, an einander stoßende Ansätze einen Raum für das filtrierte Wasser abschließen. (Patentbl. 19. 268. DRP. 96047. 23/4. 97.)

Th. Hülfsner und P. Röhrig, Leipzig, *Klär- und Filteranlage*. Bei dieser Anlage wird mittels des filtrierten Wassers abwechselnd eine Ölschicht durch das Filter hin und zurück zwecks Reinigung derselben gedrückt. (Patentbl. 19. 286. DRP. 96406. 14/4. 96.)

Konservierung, Desinfektion. Hachenburg & Co., Berlin, Verfahren, natürliche getrocknete Pflanzen transparent zu machen. Um getrocknete Pflanzen transparent zu machen, werden diese zunächst mit heißem Wasser, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Alkali ausgelaugt, um die in den Pflanzenzellen enthaltenen Fett- und Schleimteile in Lsg. zu bringen. Darauf werden die Pflanzen einem Bleichprozeß in einer wässrigen, kalkfreien Lösung von unterchloriger S. unterworfen und schließlich gefärbt. Eine geeignete Bleichlsg. erhält man z. B. durch Zers. einer Chlorkalklsg. mit Oxale-, Malons-, Weins. und dergl. Zum Färben verwendet man selbstverständlich nur durchsichtige Farben, welche die Transparenz der Blätter nicht stören. Die so erhaltenen Präparate zeichnen sich durch ein besonders frisches und lebendiges Aussehen aus. (Patentbl. 19. 215. DRP. 95968. 5/1. 96.)

Auguste Trillat, Paris, *Desinfektionslampe zur Bildung von Formaldehyd*. Die Abänderung in der Konstruktion der in der Patentschrift 81023 beschriebenen Desinfektionslampe besteht darin, daß 1. das Platinnetz unmittelbar mittels eines Ringes auf bezw. über der den Docht haltenden Hülse angeordnet ist; 2. daß mit dem Platinnetz ein kleiner ringförmiger Trog oder eine äquivalente Vorrichtung in Verb. gebracht wird behufs Aufnahme einer kleiner Menge Holzgeist, die bei ihrem Verbrennen das Erglühen des Platins bewirkt; 3. daß bei dem als Kamin dienenden Cylinder die am unteren Rande befindlichen Öffnungen unterdrückt, die oben befindlichen aber vergrößert werden, so daß dieselben gleichzeitig dem Eintritt der Luft und dem Austritt der Verbrennungsgase dienen können. (Patentbl. 19. 254. DRP. 96290. 31/12. 96.; Zus.-Pat. zu 81023. 18/10. 94.; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. Ref. 655.)

Metalloide. Rickmann & Rappe, Kalk b. Köln, *Verfahren zur Darstellung von Borsäure und Borax*. Borsäuren Kalk enthaltende Rohstoffe werden zur Darstellung von Borax oder Bors. entweder mit Siliciumfluorid oder Kieselfluorwasserstoffs., bezw. Kieselfluornatrium behandelt. Es entstehen Bors., Fluorcalcium und Kiesels. Ist neben borsäurem Kalk noch borsäures Natron, wie z. B. im Boronatrocalt, vorhanden, so wird auch dieses in Bors. zers., wenn genügend Siliciumfluorid oder Kieselfluorwasserstoffs. vorhanden ist, anderenfalls verbindet sich die aus dem borsäuren Kalk freigemachte Bors. mit dem vorhandenen borsäuren Natron zu mehrfach borsäurem Natron, woraus mit Hilfe von Soda in bekannter Weise Borax hergestellt werden kann. Die Rkk. verlaufen wie folgt:

- I. $2\text{CaB}_4\text{O}_7 + \text{SiF}_4 = 4\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2$.
- II. $3\text{CaB}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SiF}_6 + 19\text{H}_2\text{O} = 12\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{CaF}_2 + \text{Si(OH)}_4$.
- III. $\begin{cases} 3\text{CaB}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_4\text{O}_{11} + 3\text{CaF}_2 + \text{Si(OH)}_4. \\ \text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_4\text{O}_{11} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 3\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}. \end{cases}$

Bei Benutzung von Siliciumfluorid wird letzteres in geeigneter Weise über das fein gemahlene Rohmaterial geleitet und die entstandene Bors. entweder als solche oder gegebenenfalls als mehrfach borsäures Salz durch Auslaugen bezw. Auskochen und Filtrieren von dem Rückstand getrennt. — Bei Anwendung von Kieselfluor-

wasserstoffs. wird diese in genügender Menge und passender Konzentration mit dem gemahlenen borsäuren Kalk angemengt und alsdann zur vollständigen Durchführung der Rk. damit gekocht. — Soll Kieselfluornatrium zur Zers. benutzt werden, so wird dasselbe mit dem gemahlenen borsäuren Kalk gut gemischt und nun das Gemenge entweder erst gegläht und dann ausgekocht oder mit Wasser angemacht und direkt gekocht. Die weitere Behandlung — Trennung vom Fluorcalcium etc. — ist dieselbe, wie vorstehend angegeben. Sämtliche Rkk. führen leicht eine vollständige Umsetzung herbei. — Gegenüber den zu gleichem Zwecke empfohlenen Verb. (Fluor- und Fluornatrium) bieten die vorstehend angegebenen Stoffe besonders den Vorteil einer wesentlich größeren Billigkeit. (Patentbl. 19. 210. DRP. 96196. 1/5. 97.)

F. J. Bergmann, Neheim a. d. Ruhr, *Verfahren zur Darstellung von Graphit*. Man erhitzt Acetylen in einem geschlossenen App. mit der entsprechenden Menge einer wässrigen Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd auf etwa 150° u. etwa 5 Atm. Druck. Es bildet sich Graphit und Wasser, welche Stoffe durch Filtration von einander getrennt werden können. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



An Stelle des Acetylens läßt sich auch ein Carbid verwenden. In diesem Falle wird nach beendeter Rk. das gebildete Kalkhydrat mittels Salzs. aus dem Graphit entfernt. (Patentbl. 19. 270. DRP. 96427. 9/5. 97.)

Halogene. Carl Schwarz und Albert Weishut, Wien, *Verfahren zur Verarbeitung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlauge unter Gewinnung von Salzsäure*. Das Verf. setzt sich aus mehreren an sich bekannten Prozessen zusammen. Die Chlorcalcium-, bezw. Chlormagnesiumlauge wird eingedampft, der Rückstand mit Bariumsulfat u. Kohle zusammengeschm. u. die Lsg. des entstandenen Chlorbariums mit Alkalisulfat gefällt, worauf das gebildete u. durch Abdampfen in fester Form gewonnene Alkalichlorid nach HARGREAVES u. ROBINSON wiederum in Alkalisulfat unter gleichzeitiger Gewinnung von Salzs. übergeführt wird, während das mit Alkalisulfat gefällte Bariumsulfat wiederum zur Herstellung von Chlorbarium mittels der Chlorcalcium-, bezw. Chlormagnesiumlauge dient. Falls die zu verarbeitende Chlorcalciumlauge aus der Ammoniak sodafabrikation stammt, und dort Steinsalz zur Verwendung kommt, wird man, um das oben genannte Eindampfen der Salzsoole für die Sulfaterzeugung ganz oder teilweise zu ersparen, für die letztere Steinsalz oder das beim Eindampfen der Chlorcalciumlauge abgeschiedene Sudsalz verwenden, bezw. mitverwenden, indem dann die Salzsoole direkt, bezw. nach Abscheidung der für die Sulfaterzeugung noch nötigen Menge Salz in den Sodaprozess zurückgeführt werden kann. Bei der Verarbeitung von Chlormagnesiumlauge kann man auch für die Umwandlung des Chlormagnesiums in Chlorbarium das Bariumsulfat zunächst zu Bariumsulfid reduzieren und dieses dann mit dem Chlormagnesium in gleicher Weise, wie dies von SCHAFFNER und HELBIG für Calciumsulfid angegeben ist (vgl. die Patentschrift 4610), zu Chlorbarium, Magnesiumoxyd und Schwefelwasserstoff umsetzen. (Patentbl. 19. 221. DRP. 96158. 10/11. 96.)

Julius A. Reich, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Fluoriden aus Kieselfluor-, bezw. Borfluorverbindungen*. Kieselfluor- oder Borfluorverb. lassen sich in die entsprechenden Fluoride überführen, wenn man sie mit Oxyden der Erdalkalimetalle glüht, wobei die Reaktion durch Zusatz von Kohle event. auch Thonerde und Kiesels unterstützt werden kann. Die Rk. ist exothermetisch, so daß nur anfangs eine Zufuhr von Wärme nötig ist. (Patentbl. 19. 210. DRP. 96226. 31/3. 97.)

Metalle. Otto Frank, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Zink und Alkalien oder von Zink, Alkali und Chlor*. Zur gleichzeitigen Gewinnung von Zink, Alkali und Chlor auf elektrolytischem Wege wird ein elektrolytisches Zersetzungsbad mit unlösl. Anode benutzt. Der Anodenraum, durch welchen eine Lösung von Alkalichlorid geleitet wird, ist von dem Kathodenraum, durch den eine alkal. Zinklösung ($\text{ZnO.Na}_2\text{O}$) geführt wird, durch ein Doppeldiaphragma getrennt. Durch den Zwischenraum dieses letzteren wird gleichfalls eine Lsg. von Alkalichlorid geleitet. Die Elektrolyse ergibt an der Anode Chlor, im Kathodenraum Zink und Alkalilauge und im Diaphragmenraum gleichfalls Alkalilauge neben etwas Alkalichlorid, welches durch

Eindampfen aus der Lauge ausgeschieden wird., (Patentbl. 19. 233. DRP. 95720. 27/8. 95.)

Thomas Lewis, Stone House Priors Lee near Shifnal, Salop, England, *Doppelter Gichtverschluss*. Gegen das Ofeninnere hin wird der Verschluss in bekannter Weise durch eine in dem unteren Teile des Einschütttrichters angeordnete Glocke hergestellt, die beim Entleeren des Trichters in den Ofen nach unten gesenkt wird. Um während dieser Zeit das Ofeninnere gegen die Atmosphäre abzuschließen, sind in der Deckplatte, die mit einer Anzahl von Einschüttöffnungen versehen ist, Deckel vorgesehen, die beim Niedergehen der Glocke selbstthätig geschlossen werden, beim Hochgehen der Glocke sich selbstthätig wieder öffnen. (Patentbl. 19. 212. DRP. 95855. 5/1. 97.)

Denis Embleton, Leeds, England, *Pneumatisches Pochwerk zum Zerkleinern von Erzen*. Die zur Abführung der zerkleinerten Substansteilchen aus dem Pochtrog des pneumatischen Pochwerks dienenden Siebmaschen werden einerseits durch beständig tangential gegen die Innenfläche und andererseits durch zeitweilig aus Luftleitungsröhren gegen die Außenseite der Siebe geblasene Luftstrahlen offen gehalten. (Patentbl. 19. 196. DRP. 95897. 26/11. 96.)

Ed. Bohne, Tostedt, Kreis Harburg a. d. Elbe, *Verarbeitung der Schlacken vom Zinnerzschmelzen*. Die zinnhaltige Schlacke (mit etwa 40% Zinn) wird granuliert und mit heißer Schwefelsäure behandelt, wodurch ein Teil des Zinns gel. wird. Der in dem Rückstande verbleibende Rest des Zinns (etwa 0,5 bis 0,8%) gelangt bei der Herstellung des Herdes für Zinnerz-Schmelzflamöfen zur Verwendung. (Patentbl. 19. 233. DRP. 96198. 10/3. 97.)

Paul Emile Placet, Paris, *Verfahren zum Reinigen von Aluminium*. Zur Reinigung des Aluminiums von Kohlenstoff, Eisen, Silicium, Natrium, Stickstoff u. dergl., wozu bislang Kaliumnitrat benutzt wurde, werden hoch sauerstoffhaltige Stoffe, wie Bichromate, Permanganate, Chroms. u. dergl. verwendet, wobei, falls das Reinigungsmittel im Überschuss angewandt wird, Chrom, bezw. Mangan in das Aluminium eingeführt werden kann. (Patentbl. 19. 255. DRP. 96233. 25/12. 96.)

Th. Goldschmidt, Essen a. d. Ruhr, *Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metalloiden oder Legierungen derselben*. Es ist bekannt, daß Aluminium und Magnesium die meisten Metalle und manche der Metalloide aus ihren Verbindungen mit Sauerstoff oder Schwefel zu reduzieren vermögen. Diese Rk. verläuft meistens unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Wird ein inniges Gemenge der reagierenden Körper bis auf die Reaktionstemperatur in seiner ganzen Masse erhitzt, so erfolgt die Umsetzung meistens mit explosiver Heftigkeit. Um dem vorzubeugen, wird nach dem vorliegenden Patente derartig verfahren, daß nicht die gesamte Reaktionsmasse auf einmal — etwa durch Einsetzen in einen Ofen —, sondern nur ein Teil derselben zur Entzündung gebracht wird. Die hierdurch erzeugte Wärme genügt dann zur Fortführung der Rk. Am zweckmäßigsten wird auf die Reaktionsmasse eine leicht entzündliche Zündpille, bestehend aus Aluminium oder Magnesium und einer sauerstoffreichen Verb. (Superoxyde etc.) gelegt und durch Entzündung derselben der Prozeß eingeleitet. (Patentbl. 19. 255. DRP. 96317. 13/3. 95.)

Alkalien. Franz Müllner, Esterháza, Com. Oedenburg, Ungarn, *Verfahren zur Regenerierung der Alkalien aus den Abläugen der Sulfit- und Sulfat-Zellstofffabrikation mittels Thonerde*. Die eingedickte Ablauge wird mit Thonerde und zugleich mit einer dem Schwefelgehalte der Lauge entsprechenden Menge Kalk, um die B. von Schwefelalkalien zu verhindern, versetzt und calciniert. Beim Auslaugen der Reaktionsmasse geht das Alkali als Alkalialuminat in Lsg., das dann durch Kohlensäure oder schweflige S. in wieder zu verwendende Thonerde und kohlensaures, bezw. schwefligsaures Alkali zerlegt wird. (Patentbl. 19. 265. DRP. 96467. 3/3. 97.)

Salze. Henry Baker, London, *Verfahren zum Reinigen von Salzen*. Das Verf. ähnelt dem nach Patentschrift 88864 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 1036) und besteht im wesentlichen darin, bei der Deckung von Salzen an Stelle gewöhnlichen Dampfes überhitzten zu verwenden. Die innezuhaltenden Temperaturen sind so zu wählen, daß eine unnötige starke Kondensation nicht eintritt, sondern sich nur soviel Dampf als fl. niederschlägt, als zur Entfernung der Mutterlauge gerade nötig ist. (Patentbl. 19. 210. DRP. 96225. 14/7. 96.)

Dünger. Chemische Fabrik, Aktien-Gesellschaft vorm. Carl Scharff & Co., Breslau, Verfahren zum Zerkleinern von Superphosphat. Das Superphosphat wird aus einem Trichter an Messer geführt, welche am Umfange einer Trommel gitterartig befestigt sind und bei ihrer schnellen Drehung das Superphosphat schichtweise schneiden oder abschaben; es zerfällt dabei unter der Mitwirkung des bei der schnellen Drehung der Trommel entstehenden Windes in feinen Staub. Die Messertrommel wird aus einer Scheibe und einem Ringe gebildet, zwischen welchen die Messer in Abständen etwa tangential angeordnet sind. Unterhalb des Zufuhrtrichters sind Bleche angeordnet, welche das staubförmige Superphosphat in einem Kippwagen hinabführen. (Patentbl. 19. 184. DRP. 96046. 19/3. 97; Zus.-Pat. zu 95756 16/3. 97; vgl. S. 648.)

Glas- und Thonwaren. Paul Theodor Siebert, Dresden, Einrichtung zur Herstellung von Glastafeln, Walzen, Rohren u. dgl. (Patentbl. 19. 231. DRP. 95812. 19/2. 97; Zus.-Pat. zu 92657. 5/2. 96; vgl. C. 97. II. 922.)

Wenzl Vlček, Oberbriss, Böhmen, Verfahren zur Herstellung von Bekleidungsplatten aus Thon. Bei diesem Trockenpressverf. kommen Gummiplatten in Verwendung, die mit Vorsprüngen versehen sind, und die in die Pressform eingelegt werden. Auf diese Gummiplatte wird das gemahlene Pressgut, bezw. die Thonmasse geschüttet, oder es wird die Gummiplatte auf das Pressgut nach der Formfüllung gebracht. Beim Pressen nehmen die Vorsprünge von der Mitte nach allen Seiten zu eine geneigte Lage an, und zwar stehen die mittleren Vorsprünge mehr oder weniger vertikal zur Platte und die Vorsprünge an den Rändern schräg zur Platte. Die Folge hiervon ist, daß auch die Vertiefungen in der zu pressenden Thonplatte eine Neigung nach verschiedenen Richtungen zeigen. Ein weiterer Vorteil, der durch die Verwendung der Gummiplatte als Matrice erhalten wird, besteht darin, daß beim Pressvorgang sich die Vorsprünge stauchen, und infolge dessen die Vertiefungen in der Thonplatte einen größeren Durchmesser erhalten, als die Vorsprünge der Gummiplatte vor der Pressung besitzen. Die Thonplatte läßt sich daher nach dem Pressen leicht von der Matrice abnehmen. (Patentbl. 19. 223. DRP. 95834. 20/2. 97.)

L. C. Janitz, Lauban, Rundofen mit Feuerungsrosten innerhalb der Umfassungsmauern. Während man bisher bei Brennöfen von rundem, elliptischem oder polygonalem Grundriß die Verbrennungsroste an einigen Stellen in der Umfassungsmauer anlegte, was eine ungleichmäßige Erwärmung des Brenngutes zur Folge hatte, sollen nach vorliegender Erfindung die Wandungen des Ofens an der inneren Seite ringsum über ihre ganze Fläche hin mit Stufenrosten besetzt werden. Auf diese Weise wird ein cylindrischer Flammenkörper erzeugt, der den ganzen Einsatz von der Sohle bis zur Decke umschließt, von welchem aus die Flammen durch den Brenngutstapel in radialer Bewegung nach dem in der Mitte gelegenen Abführungskanal streichen. (Patentbl. 19. 223. DRP. 95858. 10/11. 96.)

Chr. Lengholz und Jos. Lengholz, Porz a. Rh., Einrichtung an Blaudämpföfen zur schnellen Abkühlung derselben. (Patentbl. 19. 243. DRP. 95882. 6/2. 97.)

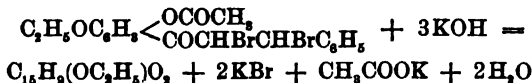
Adolf Schmidt, Kassel, Vorrichtung an Pressen zum Zuführen von lockerem Pressgut. Die bisherigen Vorrichtungen der Zuführung des Materials bei Pressen haben es nicht ermöglicht, loses Pressgut so weit vorgepresst vor den eigentlichen Presskopf zu bringen, daß genügend dichte Briquets erzielt werden, welche beim Transport oder bei Witterungseinflüssen nicht zerfallen. Diesem Übelstande abzuhelfen, ist der Zweck vorliegender Erfindung. An dem Cylinder des Vorpresstempels sind zwei oder mehrere Förderschnecken oder Kolben derart im Winkel zu einander angeordnet, daß das Arbeitsgut aus verschiedenen Richtungen unter den Vorpreskolben gelangt. Dadurch wird erzielt, daß die von verschiedenen Richtungen aufeinander stoßenden Stränge von Sägemehl, Torf etc. gegenseitig in einander eindringen u. sich ineinander hineinarbeiten, demnach sich schon wesentlich verdichten, bevor der Vorpresstempel seine Wirksamkeit beginnt. (Patentbl. 19. 266. DRP. 96004. 14/1. 97.)

Organische Chemie.

Emilewicz u. St. v. Kostanecki, Synthese des 3-Oxyflavons. Das Flavon (I.) enthält dasselbe Kohlenstoffskelett wie das Benzalacetophenon, $C_6H_5CH:CHCOCH_2H_5$, es war daher zu erwarten, ausgehend von den o-hydroxylierten Derivaten des letzteren, zu einer Synthese des Flavons oder seiner Derivate zu gelangen. Vers., in dem 2-Oxybenzalacetophenon, $C_6H_4<\overset{OH}{CH}:CHCOCH_2H_5$, den in dieser Verbindung enthaltenen Zimmtsäurerest durch das Dibromid in den Rest der Benzoylessigsäure zu verwandeln, in der Hoffnung, daß das so entstehende 2-Oxybenzoylacetophenon, $C_6H_4<\overset{OH}{COCH_2}COCH_2H_5$, durch Wasseraustritt in das Flavon übergehen würde, verliefen nicht in der gewünschten Weise. Das Acetyl-2-oxybenzalacetophenondibromid ging analog anderen o-hydroxylierten Verbb., die am zweiten Kohlenstoffatom der Seitenkette ein Halogen enthalten, in das α -Cumarylphenylketon, eine Verb. mit fünfgliederigem, sauerstoffhaltigem Ring, über (vgl. v. KOSTANECKI u. TAMBOUR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 237; C. 96. I. 590). Es war daher von Interesse, zu untersuchen, wie sich das isomere, im Ketonrest hydroxylierte o-Oxybenzalacetophenon bei der analogen Rk. verhalten würde, worauf schon KOSTANECKI u. KESSELKAUL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1886; C. 96. II. 485) hingewiesen. Da das α -Oxybenzalacetophenon selbst schwer zugänglich war, wurde zunächst durch Kondensation von Benzaldehyd mit Resacetophenonmonoäthyläther sein Äthoxyderivat dargestellt. — *Benzalresacetophenonmonoäthyläther*, $(C_6H_5O)C_6H_5<\overset{OH}{COCH_2}:CHC_6H_5$ (1), gelb gefärbte Nadeln, F. 104°, unl. in wss. Alkalien. — *Acetylbenzalresacetophenonmonoäthyläther*, $(C_6H_5O)C_6H_5<\overset{OCOCH_3}{COCH_2}:CHC_6H_5$ (1), schwach gelb gefärbte Nadeln, F. 74 bis 75°. — *Acetylbenzalresacetophenonmonoäthylätherdibromid*:

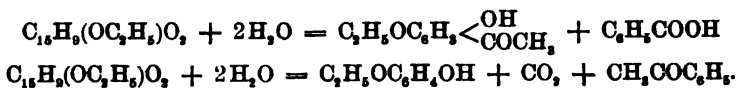


Die obige Acetylverb. nimmt in CS_2 -Lsg. sehr leicht zwei Atome Brom auf, weiße Krystallm., F. 118—119°. Beim Versetzen der alkoh. Lsg. dieses Dibromids mit KOH fällt auf Zusatz von W. ein gelblicher Nd. aus, der, aus A. oder Bzl. umkrystallisiert, der Zus. $C_{15}H_9(OC_2H_5)_2O$ entspricht. Der Körper ist aus dem Acetylbenzalresacetophenonmonoäthylätherdibromid in folgender Weise entstanden:

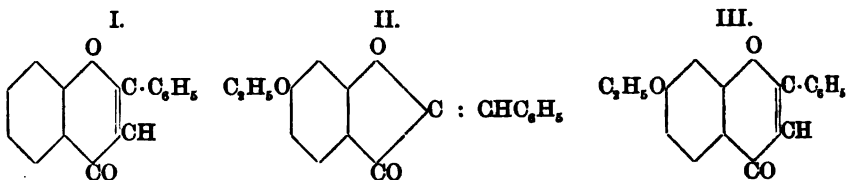


und ist entweder seiner B. nach als ein *Oxindogenid*, das 3-Äthoxybenzalenmaranon (II.) oder als das 3-Äthoxyflavon (III.) anzusprechen. Sein Verhalten gegen konz. H_2SO_4 , sowie seine Analogie mit dem 3-Methoxyxanthon ließen letztere Auffassung als die richtigere erscheinen, Vff. beweisen sie durch das Studium seiner Spaltungsprodd. — Verhalten des 3-Äthoxyflavons bei der Kalischmelze. Analog den Spaltungsgleichungen für das Chrysin (PICCARD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 888)

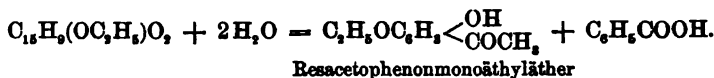
finden Vff., daß das 3-Äthoxyflavon einerseits in Resacetophenonmonoäthyläther und Benzoesä., andererseits in Resorcinmonoäthyläther, CO₂ u. Acetophenon zerfällt:



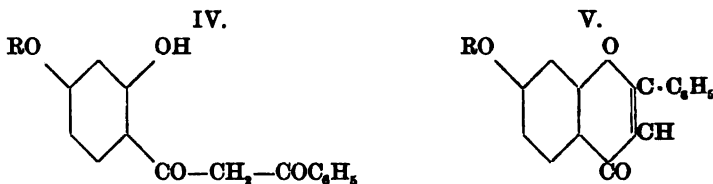
Danach muß in der Kalischmelze die Verb. IV. enthalten sein, woraus sich



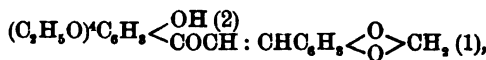
ungezwungen die Formel V. ergibt. — Verhalten des 3-Äthoxyflavons beim Kochen mit Natriumalkoholat. Das 3-Äthoxyflavon zerfällt dabei quantitativ nach folgender Gleichung:



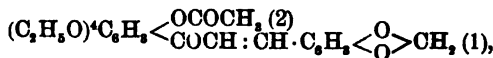
3-Äthoxyflavon, C₁₈H₁₆O₂(OC₂H₅)₂, weiße Nadeln, F. 138—139°, mit konz. H₂SO₄ sich gelb färbend, die Lag., schwach gelb, zeigt blaue Fluoreszenz. — 3-Oxyflavon, C₁₅H₁₀O₂(OH). Durch Kochen des 3-Äthoxyflavons mit HJ (1,7). Lange, glänzende Nadeln, F. 240°, in verd. NaOH löslich, ohne blaue Fluoreszenz. — 3-Acetoxyflavon, C₁₈H₁₆O₂(OCOCH₃)₂. Durch kurzes Kochen des 3-Oxyflavons mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat, weiße Nadeln, F. 129—130°.



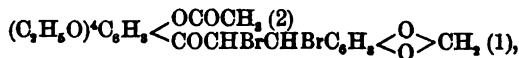
Da die wichtigsten gelben Pflanzenfarbstoffe den Protokatechurest enthalten, haben Vff. auch das Piperonal mit Resacetophenonmonoäthyläther kondensiert. — Piperonalresacetophenonmonoäthyläther:



schöne, gelb oder orange gefärbte Blättchen, F. 160°, unl. in wss. Alkalien. — Acetylpi-peronalresacetophenonmonoäthyläther:



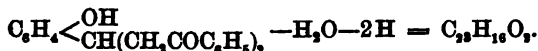
gelbe Nadeln, F. 100—101°. — Acetylpi-peronalresacetophenonmonoäthylätherdibromid:



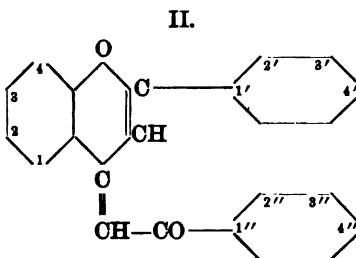
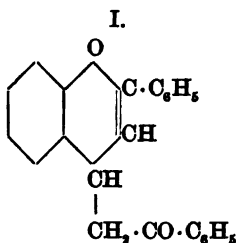
aus der Acetylverb. in quantitativer Ausbeute, weiße Nadelchen, F. 130°. Bei Berührung mit alkoh. Kali geht dieses Dibromid quantitativ in einen kristallisierten

Körper, $C_{18}H_{14}O_5$, über, der näher untersucht werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 696—705. 25/4. [8/4.] Bern. Univ.-Lab.) ROTH.

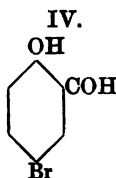
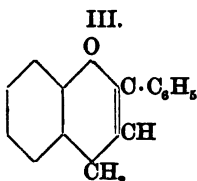
W. Feuerstein und St. v. Kostanecki, *Synthese von Flavonderivaten*. Für weitere Versuche zur Synthese von Flavonderivaten (vergl. S. 1185 und 1189) benutzten Vff. das 2-Oxybenzalacetophenon, $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} OH \\ CH(CH_2COC_6H_5) \end{smallmatrix}$. Schon beim Kochen mit Mineralsä. verändert sich das 2-Oxybenzalacetophenon, und nach den Analysenresultaten u. der Entstehung von analogen Verbb. verläuft dabei folgende Rk.:



Der Körper von der Formel $C_{22}H_{16}O_2$ läßt sich nicht acetylieren, enthält also keine Hydroxylgruppe mehr. Zwischenprod. bei obiger Rk. ist das *Phenacylflaven* (I.), und diese Verb. geht dann durch Oxydation unter Verlust von 2 H in das *Phenacylidenflaven* (II.) über. Mit Flaven bezeichnen Vff. die hypothetische Verb. (III.),



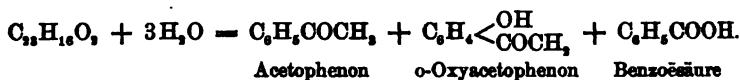
analog Xanthen u. Xanthon. — *Phenacylidenflaven*, $C_{22}H_{16}O_2$, gelbe Nadeln, F. 131°, seine schwefelsaure Lsg. blau fluoreszierend. — 2-Bromphenacylidenflaven, $C_{22}H_{14}BrO_2$, aus dem 5-Brom-2-oxybenzalacetophenon beim Kochen mit HCl. Gelbe Nadeln, F. 169—170°, ihre schwefelsaure Lsg. grünlich fluoreszierend. — 2-Methylphenacylidenflaven, $C_{23}H_{18}O_2$, aus dem 5-Methyl-2-oxybenzalacetophenon. Gelbe Nadeln, F. 156—157°. Das 5-Methyl-2-oxybenzalacetophenon, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} OH \\ CH(CH_2COC_6H_5) \end{smallmatrix}$, erhielten Vff. bei der Paarung von 1 Mol. p-Homosalicylaldehyd mit 2 Mol. Acetophenon bei Ggw. von viel NaOH, kurze Prismen, F. 151°. Bei molekularen Mengen entsteht dagegen hauptsächlich das 5-Methyl-2-oxybenzalacetophenon, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} OH \\ CH:CHCOC_6H_5 \end{smallmatrix}$, Tafeln, F. 146°. — 5-Methyl-2-acetoxymethylacetophenon, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} OCOCH_3 \\ CH:CHCOC_6H_5 \end{smallmatrix}$, glänzende Prismen. — 4',4''-Dimethylphenacylidenflaven, $(CH_3)_2C_{22}H_{14}O_2$, aus dem 2-Oxybenzaldimethyl-p-tolylketon beim Kochen mit verd. SS. Nadeln, F. 145°. — 2-Brom-4',4''-dimethylphenacylidenflaven, $C_{24}H_{16}Br(CH_3)_2O_2$,



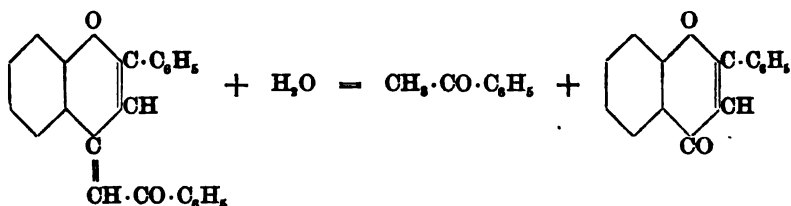
gelbe Nadeln, F. 176—177°, aus dem 5-Brom-2-oxybenzaldimethyl-p-tolylketon, $C_{22}H_{18}BrO_2$, F. 158°, welches A. LUDWIG durch Paarung des Bromsalicylaldehyds (IV.)

mit Methyl-*p*-tolylketon erhielt. Analog wie beim *p*-Homosalicylaldehyd liefs sich noch das 5-Brom-2-oxybenzalmethyl-*p*-tolylketon, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{<}\overset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{:CHCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, Nadeln, F. 196°, gewinnen. — 5-Brom-2-acetoxybenzalmethyl-*p*-tolylketon, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$, Tafeln, F. 153°.

Spaltung des Phenacylidenflavens mittels Natriumalkoholata. Dieselbe verläuft in folgender Weise:

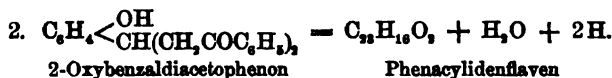


Das Phenylacylidenflaven zerfällt zunächst, wie ein ungesättigtes Keton, in seine beiden Komponenten — Acetophenon und Flavon:



Letzteres aber spaltet sich weiter in o-Oxyacetophenon und Benzoësäure. Das 2-Bromphenacylidenflaven (LUDWIG) zerfiel analog in Acetophenon, Benzoësäure und ein Brom-o-oxyacetophenon.

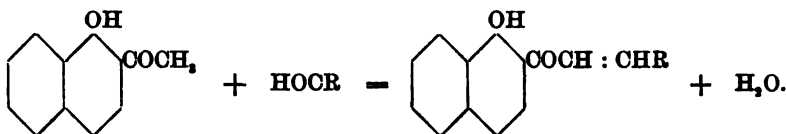
2'-Oxybenzalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\overset{\text{OH}}{\text{COOH}}\text{:CHC}_6\text{H}_5$, Nadeln, F. 88—89°. 5-Brom-2-oxyacetophenon, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{<}\overset{\text{OH}}{\text{COCH}_3}$, Nadeln, F. 61—62°, awl. gelbes Natronsalz; seine alkoholische Lsg. färbt sich mit FeCl_3 violett. — 5'-Brom-2'-oxybenzalacetophenon, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{<}\overset{\text{OH}}{\text{COCH}}\text{:CHC}_6\text{H}_5$, Nadelchen, F. 107—108°. Vff. isolierten bei der Darst. des Phenacylidenflavens (resp. 2-Bromphenacylidenflavens) ein Nebenprodukt von der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$, resp. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. Es erwies sich als das bisher unbekannte 2-Oxybenzalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\overset{\text{OH}}{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5}$, resp. sein Bibromsubstitutionsprodukt. Danach verläuft die B. des Phenacylidenflavens nach folgenden Gleichungen:



Das nach 1. gebildete 2-Oxybenzalacetophenon wirkt oxydierend u. geht durch Aufnahme von 2 H in das 2-Oxybenzalacetophenon, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$, F. 91—92°, Tafelchen. über. — 2-Acetoxybenzalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\overset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5}$, Nadeln, F. 65—66°, damit ist die Konstitution des vorangehenden Körpers bestätigt. — 5-Brom-2-oxybenzalacetophenon, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$, F. 94—95°. — 5-Brom-2-acetoxybenzalacetophenon, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$, Tafeln, F. 67°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 710—19. 25/4. [6/4.] Ber. Univ.-Lab.)

ROTH.

St. v. Kostanecki, *Über das α -Naphthoflavin*. Das 2-Aceto-1-naphthol läßt sich, analog dem Resacetophenonmonoäthyläther (vgl. S. 1185) mit Aldehyden zu ungesättigten Ketonenpaaren nach der allgemeinen Gleichung:



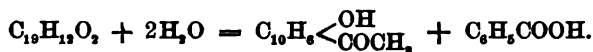
2-Benzalaceto-1-naphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_8 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{OHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. Orangerote Blättchen, F.

125—126°. Acetyl-2-benzalaceto-1-naphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_8 < \begin{smallmatrix} \text{OCOCH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. Gelbe Täfelchen, F. 95—96°. Acetyl-2-benzalaceto-1-naphtholdibromid:



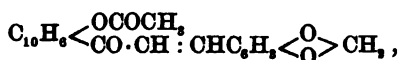
weiße Nadeln, F. 186—187°. α -Naphthoflavin, $\text{C}_{10}\text{H}_8 < \begin{smallmatrix} \text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{smallmatrix}$. Blättchen, F. 154

bis 156°, seine Lsgg. in konz. H_2SO_4 zeigen grüne Fluoreszenz. Seine Konstitution wurde durch sein Verhalten beim Kochen mit Natriumalkoholat erwiesen, es zers. sich dabei in 2-Aceto-1-naphthol und Benzoës. nach folgendem Schema:

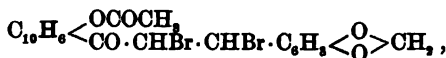


Piperonalaceto-1-naphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_8 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COCH} : \text{CHC}_6\text{H}_5 < \text{O} > \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$. Hellrot gefärbte

Nadeln, F. 154—155°. Acetyl-2-piperonalaceto-1-naphthol:

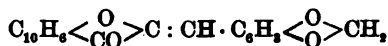


Nadeln, F. 129—130°. Acetyl-2-piperonalaceto-1-naphtholdibromid:



Krystallkrusten, bei 160° unter Gasentw. schm. 3'4'-Dioxy- α -naphthoflavonmethylenäther, $\text{C}_{10}\text{H}_8 < \begin{smallmatrix} \text{O} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 < \text{O} > \text{CH}_2 \\ \text{CO} - \text{CH} \end{smallmatrix}$, glänzende Nadeln, F. 253—254°, swl. in A.,

ll. in Pyridin; die alkoh. Lsg. zeigt blaue, die schwefelsaure Lsg. grünliche Fluoreszenz, daher wohl verschieden von dem Piperonalnaphthocumaranon:

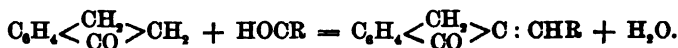


(ULLMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1466; C. 97. II. 307), wie es auch seine Spaltungsprodd., 2-Aceto-1-naphthol und Piperonyls., beweisen.

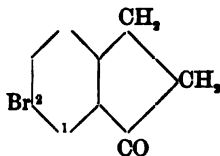
Danach scheint die vom Vt. und EMILEWICZ aufgefundenene Bildungsweise sich noch mannigfach variieren zu lassen, u. es soll weiterhin untersucht werden, ob man analog zu Flavonolderivaten gelangen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 705—9. 25/4. [6/4.] Bern. Univ.-Lab.)

ROTH.

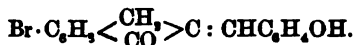
W. Klobaki und St. v. Kostanecki, *Über Oxybenzalbromindanon*. Auch das Indanon, $C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>CH_2$, läßt sich analog dem Cumaranon, Pseudoindoxy und Indandion mit den Aldehyden zu ungesättigten Ketonen in folgender Weise kondensieren:



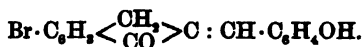
Vf. wählten zu ihren Unters. das leicht zugängliche *2-Bromindanon* (nebenstehende Formel), das sie nach v. MILLER und ROHDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1891) durch Erhitzen der *p*-Bromhydrozimmts. mit konz. H_2SO_4 erhielten. *2-Brombenzalindanon*:



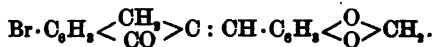
Seideglänzende, weiße Nadeln, F. 162—163°. *2-Oxy-2-brombenzalindanon*:



Aus Salicylaldehyd und Bromindanon, gelbe, glänzende Nadeln, . bei 220° verkohlend. *2'-Acetoxy-2-brombenzalindanon*, $Br \cdot C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>C : CH \cdot C_6H_4OCOCH_3$, Nadeln, F. 142°. *3'-Oxy-2-brombenzalindanon*, $Br \cdot C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>C : CH \cdot C_6H_4OH$. Glänzende Nadeln, F. 239°. *3'-Acetoxy-2-brombenzalindanon*, $Br \cdot C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>C : CH \cdot C_6H_4OCOCH_3$, Blättchen, F. 173—174°. *4'-Oxy-2-brombenzalindanon*:



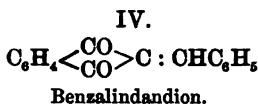
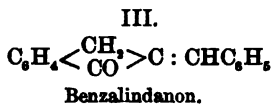
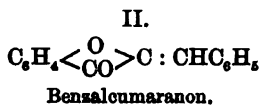
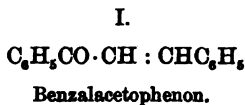
Hellgelbes Krystallpulver, Schmelzpunkt 252°. *4'-Acetoxy-2-brombenzalindanon*, $Br \cdot C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>C : CH \cdot C_6H_4OCOCH_3$, Nadeln, F. 226—227°. *3'4'-Dioxy-2-brombenzalindanon*, $Br \cdot C_6H_3<\frac{CH_2}{CO}>C : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. Durch Paaren von Protocatechualdehyd mit 2-Bromindanon, Nadeln, F. 279—280°. Der Körper ist ein Beizenfarbstoff; aus einem Vergleich seiner Thonerdebeize mit der des Benzalindandions ergibt sich, daß dieses ein stärkeres Chromogen ist, als das Benzalindanon. *3'4'-Diacetoxy-2-brombenzalindanon*, $Br \cdot C_6H_3<\frac{CH_2}{CO}>C : CH \cdot C_6H_3(OCOCH_3)_2$, Nadeln, F. 153°. *3'4'-Dioxy-2-brombenzalindanon-3'-methylläther*, $Br \cdot C_6H_3<\frac{CH_2}{CO}>C : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)OH$. Durch Paarung von Vanillin mit dem 2-Bromindanon bei Ggw. von HCl gelbe Nadeln, F. 224—225°. *Acetyl-3'4'-dioxy-2-brombenzalindanon-3'-methylläther*, $Br \cdot C_6H_3<\frac{CH_2}{CO}>C : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3)$. Weiße Kryställchen, F. 201—202°. *3'4'-Dioxy-2-brombenzalindanonmethylläther*:



Aus Piperonal und 2-Bromindanon bei Gegenwart von verd. NaOH. Strohgelbe Nadeln, F. 223—224°.

Die Oxybrombenzalindanone unterscheiden sich von den Oxybenzalindandionon durch ihre Beständigkeit gegen Alkali, sie gleichen darin den Oxybenzalcumaranonon.

Die Farbenrkk. dieser drei Körperklassen mit konz. H_2SO_4 ähneln sich, ebenso die der Oxybenzalacetophenone, die auch dasselbe Doppelchromophor, $-CO:C:C-$ enthalten. Diese Farbstoffe zeigen große Ähnlichkeit miteinander, gleichgültig, ob die Gruppe CO in einer Seitenkette steht (streptostatisch ist I.) oder einem fünfgliedrigen Ringe angehört (cyklostatisch ist II.—IV.). Den Farbstoffen, die sich von folgenden Chromogenen ableiten:



schließen sich wohl auch die vom Benzalindoxyl derivierenden Farbstoffe an. Von Interesse wird sein, den Effekt der Atomgruppierung $COO:C$ zu erfahren, wenn das Chromophor CO streptostatisch u. die Gruppe $C:C$ cyklostatisch, resp. beide Chromophore cyklostatisch werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 720—26. 25/4. [8/4.] Bern. Univ.-Lab.)

ROTH.

Amand Valeur, *Bildungswärme einiger Chinone von hohem Molekulargewicht*. Vf. bestimmt die Bildungswärme von α - und β -Naphthochinon, von α - u. β -Naphtol, von Anthrachinon, Phenanthrenchinon u. Retenchinon und findet, daß die Bildungswärme weder für, noch gegen die Diketoformel der Chinone spricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1148—51. [18/4.*])

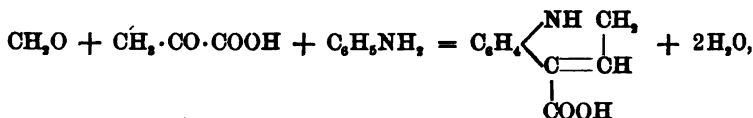
FROMM.

K. Charitschkow, *Einige Eigenschaften naphthensaurer Salze und qualitative Unterschiede derselben von Salzen der Fettsäuren*. Nach HOLDE's Unterss. entstehen aus neutralem Petroleum Naphtenss. bei Behandeln desselben mit Luft in Ggw. von Alkali; LISSENKO u. ZALOSETZKY haben nachgewiesen, daß kleine Mengen derselben bereits bei Dest. des Erdöls gebildet werden. Aus dem Rohdestillate ausgeschieden, haben sie D_{20}^{25} 0,961, dest. unzersetzt bei 100 mm und stellen nach mehrmaligem Umdestillieren farblose und fast geruchlose Fl. dar. Trotz ihrer Zus. ($C_{10}H_{16}O_2$) absorbieren sie weder Halogen, noch Halogenwasserstoff. In konz. H_2SO_4 lösen sie sich unter schwacher Wärmeentwicklung und werden bei längerem Stehenlassen verharzt; durch unmittelbaren Wasserezusatz werden sie unverändert ausgeschieden. Schwefel absorbieren sie leicht, besonders bei Anwärmen, doch wird derselbe durch Alkali und A. leicht abgespalten. — Die Salze der Naphtens. sind, mit Ausnahme des Ca-Salzes, das sich als faserige M. erhalten läßt, sämtlich amorph. Die Alkali- und Ag-Salze sind unl. in KW-stoffen; die ersteren ll. in W., in dem die letzteren swl. In W. swl. und unl. in KW-stoffen sind die Salze der Erdmetalle; die Salze der Schwermetalle und des Al sind swl. in W.; l. in KW-stoffen: am besten die Fe- und Cu-Salze; die des Zn im Verhältnis 5:100. Das schwach bläuliche Cu-Salz löst in Bzn. mit der intensiv grünen Färbung, die die Hydrate von Cu-Salzen charakterisiert; die rein weißen Zn-, Pb- und Hg-Salze teilen dem Bzn. eine Gelbfärbung mit. Es lassen sich auch die letzten Spuren von Bzn., Lg. oder Pae. nur mit Schwierigkeit von den in ihnen gelöst gewesenen Substanzen abtreiben; es scheint eine Molekularverb. zwischen Salz und KW-stoffen vorzuliegen. — In der Löslichkeit der naphtens. Cu-Salze in Bzn. liegt eine sehr empfindliche Rk. vor auf Naphtenss. und deren Salze, mit welch letzteren oft billige Seifensorten verfälscht werden. Man fällt mit $CuSO_4$, schüttelt mit Bzn. aus und bestimmt die Quantität kolori-

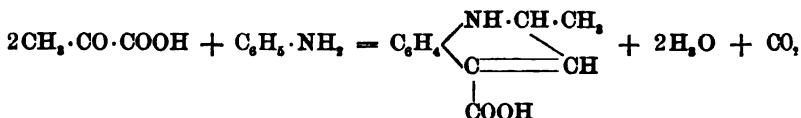
metrisch. Das Verf. ist nicht sehr genau, da kleine Mengen von fetts. Cu mit gelöst werden, jedoch genügend für technische Zwecke. — Die naphthen. Cu-Salze wirken stark desinfizierend u. sind für Imprägnieren von Holz vorgeschlagen worden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 691—96. 10/12. 1897. Station „Grosny“ der Wladikaukas. Eisenbahn.)

PINKUS.

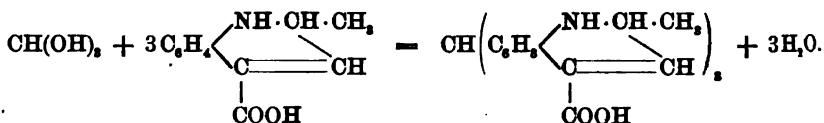
O. Doebner, *Über Glauconinsäuren, eine neue Gruppe von Chinolinfarbstoffen*. Vf. bezeichnet als *Glauconinsäuren* (von *γλαυκός* bläulich-glänzend) Farbstoffe, die durch Wechselwirkung von Anilin u. p-Alkylderivaten des Anilins mit Brenztraubens. und Formaldehyd sich bilden, deren Salze blauviolette Beizenfarbstoffe darstellen, die allerdings gegenüber dem Licht u. SS. ebenso unbeständig sind, wie etwa die Cyanine oder Chinolinrot. Bei Vers., die Cinchonins., analog der B. von α-Alkylcinchonins., aus Anilin, Brenztraubens. und Formaldehyd zu gewinnen, verlief die Rk. nicht in der erwarteten Weise unter B. einer Dihydrocinchonins.:



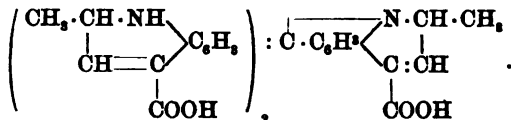
sondern in des ersten Phase der Rk. reagierte die Brenztraubens. mit dem Anilin unter B. der Dihydro-α-methylcinchonins:



und darauf kondensieren sich sofort 3 Moleküle der genannten S. im Entstehungszustand mit 1 Molekül Formaldehyd, der wohl in Form der Orthoameisensä. $\text{CH}(\text{OH})_2$ fungiert, zu *Hydroglauconins.*:



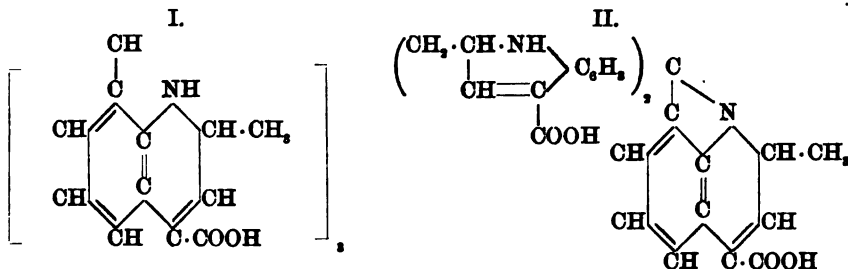
Allerdings die direkte Synthese der Hydroglauconins. u. Glauconins. aus α-Methylcinchonins. u. Formaldehyd gelang nicht, doch ist der Verlauf der Rk. gemäß der obigen Auffassung. Die Zus. der Glauconins., $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6$, entspricht wahrscheinlich folgenden Schema:



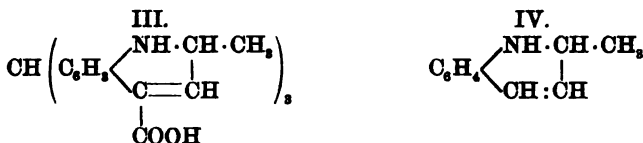
Hydroglauconins., wie Glauconins. liefern beim Erhitzen für sich oder mit Natriumkalk *Dihydrochinaldin*, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{c} \text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{CH}:\text{CH} \end{array} \right\rangle$, ferner hängt die B. der Glauconins. bei den Homologen des Anilins von der Stellung der substituierenden Alkylgruppen im Benzolkern des Anilins ab, daraus ist zu folgern, daß der Formaldehyd nicht in die Methylgruppe, sondern in die Phenylengruppe der Dihydro-α-methylcinchonins. ein-

greift, u. zwar in die o-Stellung zum Stickstoff. Die aufgelöste Formel der Hydroglauconins. ist daher Formel I.

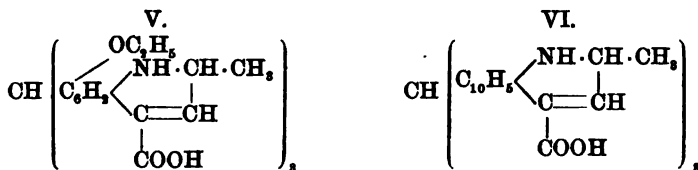
Beim Übergang der Hydroglauconins., $C_{14}H_{11}N_3O_6$, in Glauconins., $C_{14}H_{11}N_3O_5$, wird wahrscheinlich das am zentralen Kohlenstoffatom befindliche und das Wasserstoffatom der einen Imidogruppe wegoxydiert, indem eine Bindung gemäß Formel II. eintritt:



Experimenteller Teil. *Hydroglauconinsäure* (III.) (unter Mitw. von O. Kaltwasser bearbeitet). 50 g Anilin, in 150 g absolutem A. gel., allmählich mit 100 g Brenztraubens. versetzt und nach Aufhören der Rk. etwa 50 g Formalin zugesetzt. (Ausbeute etwa 90 g.) Pulver, wl. in W., Ä., Aceton, l. in h. A., konz. HCl, Eg., aus den sauren Legg. durch W. wieder gefällt, F. 192°, unter Zers. Trockene Dest. der S. liefert das *Dihydrochinaldin* (IV.), Öl, Kp. 245–247°, Pikrat F. 187°, rötliches

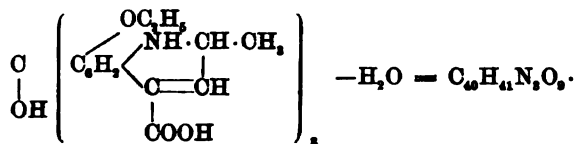


Platinsalz, $(C_{10}H_{11}NHCl)_2 + PtCl_4$. Das Dihydrochinaldin löst sich am besten durch Erhitzen von Chinaldinchlorhydrat mit Zinkstaub gewinnen, bildet sich auch neben Alkylhydrochinaldinbasen bei der Dest. der Jodalkylate des Chinaldins mit Zinkstaub. Das Dihydrochinaldin unterscheidet sich vom Chinaldin wie vom Tetrahydrochinaldin sowohl im Geruch wie in den Eigenschaften des Platinsalzes. — *Glauconinsäure*, $C_{14}H_{11}N_3O_6$. Die Oxydation der Hydroglauconins. zu dieser S. kann entweder durch Erhitzen mit Alkalien unter Mitwirkung des O der Luft oder bei Ggw. von Bromwasser oder — am besten — mittels Formaldehyds bewirkt werden. Dunkelblaue Nadeln, unl. in W., A., Ä., l. in Eg. mit blauer Farbe, die durch Zinkstaub erst rosa und dann entfärbt wird. Trockene Dest. liefert Dihydrochinaldin. Nach ihrer Konstitution, wie oben angegeben, ist sie eine dreibasische Amidos. *Salze*: Natriumsalz, $C_{14}H_{11}N_3O_6Na$, glänzende, blaue Nadeln, in h. W. mit blauer Farbe l., schon durch CO_2 der Luft in die freie S. u. Natriumcarbonat zerlegt; ähnlich das Kalium-



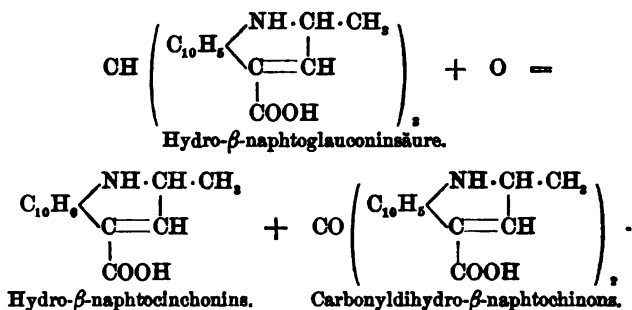
salz. — Als Farbstoffe lassen sich die Salze dieser SS. wegen ihrer Unbeständigkeit nicht verwenden. — *Hydro-p-äthoxylglauconinsäure* (V.), aus p-Phenetidin, Brenz-

traubens. und Formaldehyd, in gleicher Weise wie die Hydroglauconins. dargestellt, gelbes Pulver, F. etwa 190°, unl. in W., l. in h. A., h. Aceton. Durch Oxydation mit Formalin in das *Natriumsalz* der *p-Äthoxyglauconinsäure*, $C_{16}H_{16}N_2O_8Na$, goldglänzende Blättchen, swl. in k. W., übergeführt. Beim Eingießen des in konz. HCl gel. Salzes in viel W. scheidet sich die freie *p-Äthoxyglauconins.* ab:



Dunkelblaue Nadeln, l. in Eg., unl. in A. — *Hydro-β-naphtoglauconinsäure* (VI.) aus β-Naphtylamin, Brenztraubens. und Formaldehyd, farblose Krystalle, bei 110° 5 Moleküle Krystallw. verlierend, bei 231° schm., unl. in A., Aceton und W., l. in

h. A. und verdünnten Alkalien. *Dihydro-β-naphtochinaldin*, $C_{10}H_8$ $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH} \end{array}$ dickflüssiges, gelbes Öl, über 300° sd., liefert swl. Pikrat u. Platinsalz. — Die Überführung dieser Hydros. in die β-Naphtoglauconins. geht in schlechter Ausbeute vor sich, es findet dabei wohl eine teilweise Zers. der Dihydros., vielleicht in folgender Weise statt:



β-Naphtoglauconinsäure, $C_{16}H_{14}N_2O_8 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, blaue Nadeln, unl. in W., A. Ä., l. in Eg. *Salze*: Natriumsalz, $C_{16}H_{14}N_2O_8Na + 8\text{H}_2\text{O}$, bei 110° W. verlierend, kupferfarbige Nadeln, ähnlich das Kaliumsalz, $C_{16}H_{14}N_2O_8K + 8\text{H}_2\text{O}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 686—96. 25/4. [24/3.] Univ.-Lab. Halle.) ROTH.

Ernst Schmidt, *Scopolamin*. Vf. wendet sich in persönlichen Bemerkungen gegen die Angriffe O. HESSE's (vergl. E. SCHMIDT: Apoth.-Ztg. 11. und Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2009; C. 96. II. 842, u. O. HESSE, Apoth.-Ztg. 11. 394; C. 96. II. 182) und widerlegt sie sachlich in den folgenden drei Ref. (Arch. der Pharm. 236. 9—11. 28/2. Marburg. Pharmazeutisch-chem. Inst.) DÜSTERBERG.

Walter Luboldt, *Beiträge zur Kenntnis des Scopolamins und Scopolins*. (Vergl. die früheren Arbeiten E. SCHMIDT's: C. 94. II. 952 und 95. II. 896.) Das zu den folgenden Verss. verwendete Scopolamin ist im Laboratorium von GEHR & Co. Dresden, aus der Wurzel von *Scopolia atropoides* dargestellt worden, aus der es nach Entfernung des zu etwa 0,4% darin enthaltenen Atropins und Hyoscyamins in einer Ausbeute bis zu 0,03% erhalten wurde. Das besonders gut krystallisierende Hydrobromid $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot \text{HBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ zeigte die für diesen Körper von E. SCHMIDT in der Litteratur angegebenen Eigenschaften.

Darstellung des freien Scopolamins: Die wsa. Lag. des gereinigten Hydro-

bromids wird mit K_2CO_3 alkal. gemacht, mit Chlf. ausgeschüttelt, das nach dem Verdunsten des letzteren sirupartig zurückbleibende *freie Scopolamin* in wenig Ä. aufgenommen, mit der berechneten Menge W. versetzt und mit einigen Kryställchen Scopolamin geimpft, worauf sie, einige Zeit sich selbst überlassen, in farblosen, durchsichtigen, zu Krusten vereinigten rhomboedrischen Krystallen erstarrt. $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$, F. 56°, $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = $-4^\circ 30'$, in alkoh. Lsg. = $-1^\circ 37'$. $[\alpha]_D$ des bromwasserstoffs. Scopolamins = $-14^\circ 58'$ (vergl. folg. Ref. Ernst SCHMIDT, WILL; Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1725; C. 88. 928; O. HESSE: LIEBIG's Ann. 271. 111; C. 92. II. 527.) Das Krystallw. des Scopolamins entweicht bei niedriger Temperatur sehr langsam; beim Erhitzen über 100° tritt leicht Zers. ein. 100 Teile W. lösen bei 15° 1,4946 Teile $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$, D¹⁶. 1,004.

Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Scopolamin. In derselben Weise, wie dem Atropin und Hyoscyamin durch konz. H_2SO_4 (O. HESSE, LIEBIG's Ann. 277. 292) je ein Molekül Wasser entzogen wird, wobei die Alkaloide in Apotropin übergehen, wird aus 2 Mol. Scopolaminhydrochlorid durch Lösen in konz. H_2SO_4 und $\frac{1}{4}$ stünd. Einw. derselben bei gewöhnlicher Temperatur ein Mol. W. abgespalten. Die neue Verbindung $C_{14}H_{16}N_2O$ ist in Form ihres Goldchloriddoppelsalzes, $C_{14}H_{16}N_2O \cdot (HClAuCl_2)_2$, isoliert worden. Letzteres bildet lange, feine, hellgelbe, fiedrig gruppierte, swl. Nadeln aus viel sd. W., F. 183—185°. Beim Eindampfen der durch H_2S vom Gold befreiten wss. Lsg. des Salzes tritt Zers. desselben unter Abspaltung eines weiteren Mol. W. ein. $PtCl_4$ fällt ein *Platinsalz* von der Zus. $(C_{17}H_{21}NO_4HCl)_2PtCl_4$, das sich bis 220° zers., ohne zu schm.

Scopolin: Durch 10 stünd. Erhitzen unter Rückfluß von je 100 g Scopolaminhydrobromid und Aetzbaryt, gel. in 2 L. W., entsteht das *Scopolin* $C_8H_{11}NO$, in einer Ausbeute von 25 g. Farblose, zunächst durchsichtige, bald aber matt werdende, prismatische Krystalle aus PAe. oder Ä. F. 109°, ll. in W. und A., wl. in Ä., PAe. und Chlf.

Scopolinsalze: Von neuen Salzen hat Vf. folgende dargestellt und beschrieben: Scopolinhydrochlorid $C_8H_{11}NO \cdot HCl + H_2O$, farblose, durchsichtige, tafelförmige Krystalle. — Scopolinhydrobromid, $C_8H_{11}NO \cdot HBr$, durchsichtige, tafelförmige Krystalle aus W., wasserhelle Nadeln aus A. — Scopolinhydrojodid, $C_8H_{11}NO \cdot HI$, säulenförmige, mehr oder weniger gefärbte Krystalle aus W. — Scopolinsulfat, $(C_8H_{11}NO)_2H_2SO_4$, krystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver. — Mandels. Scopolin, $C_8H_{11}NO \cdot C_6H_5O$, glänzende, blättrige Kryställchen, F. 112°

Gegenüber dem Tropin, $C_8H_{11}NO$, zeigt das Scopolin einen Mindergehalt von 2 H und einen Mehrgehalt von 1 O. Um festzustellen, wie weit die Struktur des Scopolins der des Tropins analog ist, und wie die Substitution der 2 H durch das eine O zu denken ist, hat Vf. eine Reihe von Verss. am Scopolin wiederholt, die früher von anderer Seite am Tropin angestellt wurden und zur Feststellung seiner Struktur geführt hatten. Wie E. SCHMIDT und O. HESSE bewiesen haben, ist von den 2 O im Scopolinmolekül nur eines als Hydroxyl darin enthalten.

Einwirkung von HJ auf Scopolin: Durch 3-stünd. Einw. von HJ (D. 1,7) bei Ggw. von rotem Phosphor auf Scopolin im Rohr bei 150—160° erfolgte keine Rk. Bei der gleichen Behandlung des Tropins hatte LADENBURG (LIEBIG's Ann. 217. 123; Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1408) einen Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{11}NJ$, also ein jodwasserstoffs. Tropin, in dem die OH-Gruppe durch Jod ersetzt war, erhalten.

Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 und Eisessig auf Scopolin: Durch 6 stünd. Erhitzen von 2 g Scopolin, 1 g Eg. und 4 g konz. H_2SO_4 auf 160° unter Druck, erfolgte nur eine teilweise Acetylierung des Scopolins. Da Tropin nach LADENBURG bei der gleichen Behandlung unter Wasseraustritt Tropidin, $C_8H_{11}N$

liefert, was bei Zugrundelegung der MERLING'schen Tropinformel (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3113; C. 92. I. 90) so zu erklären wäre, daß die OH-Gruppe mit einem, am v. O-Atom befindlichen H-Atom austritt, und eine Doppelbindung entsteht, so glaubt Vf. daraus, daß diese Rk. beim Scopolin nicht eintritt, den Schluß ziehen zu dürfen, daß in dem Mol. des Scopolins der OH-Gruppe kein H-Atom v. ist, welches sich leicht abgespalten läßt und dadurch den Austritt eines Mol. W. ermöglicht.

Oxydation des Scopolins mit übermangansaurem Barium: 2 g Scopolin in 100 g W. gel. und mit einer konz. Lsg. von 2 g Ätzbaryt versetzt, lieferte durch Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur mit einer wss. Lsg. von Bariumpermanganat 5:300, analog, wie dies MERLING (LIEBIG's Ann. 216. 343; C. 83. 434) beim Tropin beobachtet hatte, eine von der tertiären Base Scopolin um CH_2 ärmere sekundäre Base, das *Scopoligenin*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$, die am besten durch Sublimation bei 120° rein erhalten wird. Rein weiß, fedrig gruppierte Nadeln, F. $205-206^\circ$, ll. in W., Chlf., A., swl. in Ä. und PAe. Aus Chlf.-PAe., Ä. und A. krystallisiert sie in prismatischen Krystallen. Die Salze des Scopoligenins sind in absolutem, sd. A. swl., lassen sich aber aus W. und verd. A. leicht krystallisiert erhalten. — Scopoligeningoldchlorid $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_4$, große, säulenförmige, zu Bündeln vereinigte, dunkelgoldgelbe Krystalle, F. $235-236^\circ$. — Scopoligeninplatinchlorid, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, kleine, ll., etwa isodiametrische, durchsichtige, braunrote Krystalle.

Die Darst. des entsprechenden *Nitrososcopoligenins*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{NO}$ gelang durch gelindes Erwärmen einer neutralen Lsg. von salzs. Scopoligenin mit der berechneten Menge AgNO_3 . Kleine, undeutliche Krystalle, F. $174-175^\circ$.

Regenerierung des Scopolins aus Scopoligenin: Gemäß der Gleichung $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{J} = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCH}_3\text{HJ} = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HJ}$, wird aus dem Scopoligenin das Scopolin regeneriert, wenn man ersteres, in Chlf. gel. mit einem Überschuß von CH_3J im geschlossenen Gefäß sich selbst überläßt. Diese Rk. charakterisiert das Scopolin als tertiäre Base. Das Auftreten einer analogen Nebenrk., wie sie MERLING beim Tropigenin beobachtete — B. von Methyltropiniodid und jodwasserstoffs. Tropigenin — war nicht zu bemerken.

Methylierung des Scopolins: Vf. methyliert nun das Scopolin erschöpfend, um nach der A. W. HOFMANN'schen Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 494 u. f.; C. 81. 348) in gleicher Weise, wie dies MERLING und LADENBURG mit Erfolg beim Tropin ausgeführt haben, nach Abspaltung des N als Trimethylamin, zu einem stickstofffreien KW-stoff zu gelangen. — *Scopolinmethylammoniumchlorid*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ aus dem Jodid. Blättrig krystallinische M., die bei 250° noch nicht schm. — Scopolinmethylammoniumgoldchlorid $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_4$, fiederartig aneinander gereiht Blättchen aus W., F. 246° . — Scopolinmethylammoniumplatinchlorid, $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$, kleine, gelbrote, blättrige Krystalle aus W., F. 238° .

Methylscopolin: Bei der Dest. einer aus Scopolinmethylammoniumjodid durch Digerieren mit Ag_2O hergestellten wss. Lsg. von Scopolinmethylammoniumoxydhydrat im Ölbad, unter gleichzeitigem Durchleiten eines H-Stromes, wurden neben gasförmigen Prodd., die in HCl aufgefangen wurden, *Methylscopolin*, $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{NO}$, gebildet. Nach erfolgter Rektifikation, hellgelb gefärbte, etwas dickflüssige Substanz. Kp. 244° , unter Zers., ll. in W., A. und Ä., Geruch aminartig. — Methylscopolingoldchlorid, $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_4$ und Methylscopolinplatinchlorid $[\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{NO} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$, Fällungen, nicht krystallisierbar. In der bei der Dest. vorgelegten HCl-haltigen Fl. befand sich eine *Doppelverb. von Trimethylamin mit Methylscopolin*, die in Form ihres Platinsalzes isoliert wurde. $[\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4 + [(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}]_2\text{PtCl}_4$, orangefarbene, in der Form an Trimethylaminplatinchlorid erinnernde gut ausgebildete, durchaus einheitliche Krystalle. Die B. von Trimethylamin ist

wohl auf eine tiefgreifende Zers. des Methylscopolins zurückzuführen; das a priori zu erwartende Dimethylamin konnte nicht aufgefunden werden.

Methylscopolinmethyllammoniumjodid, $C_8H_{11}(CH_3)_2NO_2 \cdot CH_3J$: Bei der Dest. des Endmethylierungsprod. des Scopolins, des *Methylscopolinmethyllammoniumjodids* mit KOH nach LADENBURG's Verf. zwecks Gewinnung des stickstofffreien KW-stoffs, erhielt Vf. neben Trimethylamin eine braune, sirupöse, in HCl unl., sehr zersetzliche M., die sich nicht in eine analysenreine Form bringen liefs. Die Substanz erwies sich als N-frei und durch ihre Fähigkeit, Br zu addieren, als ungesättigte Verb. Sie reagiert mit Phenylhydrazin; es würde, wenn sich der bis jetzt nur harzartig erhaltene Körper bei einer späteren Unters. wirklich als Hydrazinderivat zu erkennen gäbe, vielleicht auf eine Ketongruppe im Scopolin zu schliessen sein, denn eine Aldehydgruppe ist unmöglich im Scopolinmolekül enthalten.

Dem nach folgender Gleichung: $C_8H_{11}NO_2 \cdot CH_3J + KOH = C_8H_9O + N(CH_3)_3 + H_2O + KJ$ in sehr geringer Ausbeute entstandenen *stickstofffreien Körper* käme die Formel: C_8H_9O , oder C_8H_7O zu, da der Nachweis nicht zu erbringen war, ob die OH-Gruppe des Scopolins in dem Spaltungsprd. noch enthalten ist oder nicht.

Aus diesen zahlreichen Verss. geht die grofse Ähnlichkeit des Scopolins mit dem Tropin zur Genüge hervor. Der wesentliche Unterschied beider besteht in dem Ersatz zweier H-Atome des Tropins gegen ein O-Atom im Scopolin, das wegen seiner Nichtabspaltbarkeit in Form von H_2O im Scopolinmolekül vielleicht als Ketonsauerstoff enthalten ist. (Arch. der Pharm. 236. 11—33. 28/2. Marburg. Pharmazeutisch-chem.-Inst.)
DÜSTERBEHN.

Walter Luboldt, *Über einige Scopoleine*. Ein natürlich vorkommender Ester des Scopolins ist nach E. SCHMIDT's Unterss. das Scopolamin, Tropyloscopolein. Einige, auf synthetischem Wege dargestellte Ester, das Acetyl-, Benzoyl- und Cinnamylscopolein werden bereits von E. MERCK im Grofsen fabriziert. Im folgenden berichtet Vf. über einige neue, von ihm dargestellte Ester des Scopolins, und zwar über die der Salicylsäure, Mandelsäure und Tropasäure. Die Darstellung derselben gelang nicht nach dem von LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 3077) bei der Gewinnung der Tropheine angewendeten Verf., auch dann nicht, wenn die Versuchsbedingungen variiert wurden. Sie gelang jedoch durch Einwirkung der betreffenden Säureanhydride auf das Scopolin nach der von C. LIEBERMANN und L. LIMPACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 927 und ff.; C. 92. I. 758) bei der Darst. der Pseudotropheine angegebenen Methode.

Salicylscopolein, $C_{15}H_{17}NO_4$: Erhalten durch 8stünd. Einw. von 10 g Scopolin auf 15 g Salicylid im Ölbade auf 230°. Ausbeute ca. 8 g. Feine, weisse Nadeln aus verd. A. (ohne Krystallw.), swl. in W., ll. in A., Chlf., Ä. u. PAe. Die salzs. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ eine prachtvolle, violette Färbung. Eine 1%ig. Lsg. des salzsauren, wie auch des essigsauren Salzes wirkt auf das Auge eines Kaninchens nicht mydriatisch ein. Durch 6stünd. Erhitzen mit einer wss. Ätzbarytlsg. am Rückfluskühler tritt glatte Spaltung in die Komponenten ein. — Salicylscopoleinhydrochlorid, $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl$, krystallisiert aus W., A., Ä.-A. in feinen, seidenglänzenden, weissen, zu Wärrchen vereinigten Nadeln. — Salicylscopoleinhydrobromid, $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HBr$, glasharte, zu Drusen vereinigte, durchsichtige Krystalle aus W. und A. — Salicylscopoleinsulfat, $(C_{15}H_{17}NO_4) \cdot H_2SO_4$; feine, weisse, äufserst hygroskopische Kryställchen, die sofort zu einem farblosen Sirup zerflossen. — Salicylscopoleingoldchlorid, $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, büschelförmig gruppierte, breite Nadeln aus sd., HCl-haltigem W., F. 195° unter Aufschäumen. — Salicylscopoleinplatinchlorid, $(C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, zwei Formen. — 1) + $2H_2O$, aus h., konz., wss., HCl-haltiger Lsg. beim raschen Ab-

kühlen. Orangefarbene Blättchen, F. 205°. — 2) + H_2O , aus dünnen Lsg. zu Würzchen vereinigte, hellrote Nadeln, F. 212°.

Phenylglykolyloscopolein, $C_{16}H_{19}NO_4$ (*Homoscopolamin*): 3 g Scopolin wurden mit 4,5 g Mandelsäureanhydrid entweder 2 Stunden bei 140° im Schmelzen erhalten oder in 20 ccm Bal. gel. und die Lsg. im Rohr auf 140° erhitzt. Die Base blieb sirupös, ebensowenig ließen sich die halogenwasserstoffsäuren Salze und das $AuCl_3$ -Salz krystallisieren. Eine Analyse des letzteren, harzartigen Salzes bestätigte die richtige Zus. der erwarteten Verbindung. Das Mandelsäureanhydrid wurde nach dem Verfahren von BIEDERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 4083) und LIEBERMANN und LIMPACH dargestellt.

Tropylscopolein, $C_{17}H_{21}NO_4$: Zur Darst. dieses Körpers liefs Vf. sowohl Tropicid, $(C_6H_5O)_2$, LADENBURG, $[C_6H_5O]_2$, LIEBERMANN), als auch ein nach dem Verf. des letzteren dargestelltes Tropasäureanhydrid auf Scopolin ca. 10 Stunden bei 230° einwirken u. erhielt in beiden Fällen denselben Körper. Bei der Bereitung des *Tropasäureanhydrids* durch 10stünd. Kochen gleicher Teile Tropas. u. Essigsäureanhydrid unter Rückfluß beobachtete Vf., daß das erhaltene, in W. unl., sirupöse, nach dem Trocknen auf dem Wasserbad pulverförmig gewordene Prod. durch Ä. zu gleichen Teilen in einen in Ä. ll. und einen swl. Teil getrennt werden konnte. Der ll. Teil krystallisiert aus Ä. in dünnen, gelblichen, anscheinend quadratischen Tafeln, F. 195°, unter vorherigem Weichwerden. Der swl. Teil krystallisiert aus Ä. in anscheinend monoklinen, farblosen Krystallen, F. 195—225°. Beide Teile scheinen aber bei der Synthese in gleicher Weise zu wirken.

Das bei der Einw. von Tropicid oder Tropasäureanhydrid auf Scopolin, zu etwa 7% (vom Scopolin aus berechnet) entstandene Tropylscopolein stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, fast unl. in W., ll. in Chlf. und verd. SS., weniger ll. in Ä. und Ä. Die mydriatische Wirkung scheint weniger stark, als beim Scopolamin zu sein. Weder die Base, noch eins ihrer Salze konnte krystallinisch erhalten werden. F. der Base 174°, unter vorherigem Erweichen. Beim Auskochen mit P.Ae. geht ein Teil in Lsg., F. 102°, der unl. Teil schm. bei 182°; beide Teile geben jedoch dasselbe Goldsalz. Da die Analysen der freien Base Werte ergaben, die ein Mol. H_2O weniger enthalten, als die der Salze, so glaubt Vf., daß eine *Apo Verbindung* entstanden ist, die aber bei der Berührung mit SS. W. aufnimmt u. in ein dem Scopolamin isomeres Tropylscopolein übergeht. Die freie Base $C_{17}H_{21}NO_4$ läßt sich durch Ätzbaryt oder 30%ig. HCl nicht, bezw. nur teilweise spalten. — Tropylscopoleinhydrobromid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr$, Tropylscopoleinhydrochlorid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$, Tropylscopoleinsulfat, $(C_{17}H_{21}NO_4)_2 \cdot H_2SO_4$, Tropylscopoleinnitrat, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HNO_3$, weißes bis gelbe amorphe Ndd., die bald harzig werden, nach dem Trocknen sich aber leicht zerreiben lassen, ll. in W. u. Ä., mit Ausnahme des Nitrats, das in Ä. swl. ist. — Tropylscopoleingoldchlorid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, amorphes, gelbes Pulver, fast unl. in sd., HCl-haltigem W., F. gegen 190°, nach vorübergehendem Weichwerden, schwärzt sich bei 230°. — Tropylscopoleinplatinchlorid, $(C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_2$, amorphes, rotes Pulver aus sd., HCl-haltigem W., F. 246—248°.

Die durch Einw. von Tropicid oder Tropasäureanhydrid auf Scopolin bei 230° — die hohe Temperatur war nötig, um überhaupt eine Rk. hervorzurufen — entstandene Verb. $C_{17}H_{21}NO_4$ konnte aus intermediär gebildetem Scopolamin durch Austritt von W. entstanden sein. Diese Vermutung fand Vf. durch 10stündiges Erhitzen von krystallisiertem Scopolamin auf 230° bestätigt. Es entsteht dabei ein weißes, amorphes Pulver, das vollständig identisch mit dem, auf synthetischem Wege erhaltenen ist. Die vollständige Synthese des Scopolamins aus Scopolin u. Tropas. würde möglich sein, wenn es gelänge, den mit Scopolamin isomeren, bezw. durch einen Mindergehalt von H_2O von ihm verschiedenen, auch aus Scopolamin selbst entstehenden

Körper in Scopolamin zurückzuverwandeln. (Arch. der Pharm. 236. 33—47. 28/2. Marburg. Pharmazeut.-chem. Institut.) DÜSTERBEHN.

Ernst Schmidt, *Über das Scopolamin*. Vf. beschrieb in seinen früheren Abhandlungen (Arch. der Pharm. 230 u. 232; C. 92. II. 47 u. 94. II. 952) ein, von ihm aus der Wurzel von *Scopolia atropoides* dargestelltes Scopolaminhydrobromid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + 3H_2O$ vom normalen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -25^\circ 43'$, F. wasserfrei 193—194°. Inzwischen sind dem Aussehen, der Zus. und dem Krystallwassergehalt nach vollständig normale Hydrobromide auf den Markt gebracht, deren $[\alpha]_D$ sehr wechselnde waren (s. vorstehendes Referat: WALTER LUBOLDT, S. 1197). Nach der Ansicht von O. HESSE ist das käufliche Scopolaminhydrobromid ein Gemisch von Hyoscin und Atroscin, welch' letzteres zu 11—50% darin enthalten ist und durch das geringe $[\alpha]_D$ des Scopolamins gegenüber dem des Hyoscins zu erkennen sei. Dieses Atroscin hat angeblich die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$ u. schm. bei 36—37°. Nach den Unterss. des Vf.'s jedoch ist ein wechselnder Gehalt der im Handel befindlichen Scopolaminhydrobromide an i. Scopolamin die Ursache der Schwankungen im Drehungsvermögen. Die optische Inaktivität wird durch die Behandlung des Scopolamins mit starken Alkalien, K_2CO_3 , KOH hervorgerufen, bleibt aber aus, wenn bei der Darst. des Alkaloids aus der Wurzel die Abscheidung durch Dicarbonate erfolgt.

I. Inaktives Scopolamin aus käuflichem Scopolaminhydrobromid: Der aus käuflichem Scopolaminhydrobromid, $[\alpha]_D = -10^\circ 33'$, vom Vf. durch Abscheidung mit $NaHCO_3$, Ansäuern und Krystallisierenlassen gewonnene inaktive Körper — das von O. HESSE zur Darst. von Atroscin angegebene Verf. erwies sich als unbrauchbar — war identisch mit dem vom Vf. früher aus Scopolaminhydrobromid und Ag_2O dargestellten i. *Scopolamin*, F. 56°. Das aus diesem gewonnene i. Hydrobromid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr$ stellte farblose, gut ausgebildete, monokline Krystalle dar, ll. in W. u. A., verlieren bei 100° 1,95% W.; F. wasserfrei 180°. — i. Scopolaminrhodanid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCNS$, farblose Krystalle, ll. in W. und A., F. 109°. Die beim i. Lupanin gelungene Trennung in die rechts- und linksdrehende Komponente durch das Rhodanid führte beim i. Scopolamin nicht zum Ziel. — Das i. Scopolamingoldchlorid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 208°, und die Spaltung des i. Scopolamins durch $Ba(OH)_2$ unterscheiden sich in nichts vom aktiven Scopolamin.

II. Inaktives Scopolamin, durch Einw. von Ag_2O auf normales Scopolaminhydrobromid gebildet: Eine wiederholte Darst. von i. Scopolamin aus Scopolaminhydrobromid, $[\alpha]_D = -25^\circ 10'$ durch Ag_2O , ergab eine volle Übereinstimmung mit dem nach I. aus käuflichem Scopolaminhydrobromid abgeschiedenen i. Scopolamin.

III. Inaktives Scopolamin, durch Einw. von wenig NaOH auf Normalscopolamin gebildet. Freies Scopolamin, aus 10 g Scopolaminhydrobromid, $[\alpha]_D = -25^\circ 10'$, durch $NaHCO_3$ abgeschieden, wurde in A. gel., mit 3 Tropfen starker Natronlauge versetzt und 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Lsg. erwies sich dann als optisch inaktiv u. lieferte beim weiteren Verarbeiten genau dasselbe i. Scopolamin, wie es nach I. und II. erhalten wurde.

Krystallographische Unterss. der verschiedenen Scopolamine ergaben keine wesentlichen Verschiedenheiten.

Vf. erhielt aus 10 g Scopolaminhydrobromid, $[\alpha]_D = -23^\circ 10'$, durch NaOH 4,6 g i. Scopolamin u. 1,7 g i. Goldsalz; geringe Mengen werden bei diesem Verf., ebenso wie durch Ag_2O gespalten. In direktem Widerspruch dazu stehen die Angaben O. HESSE's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1779; C. 96. II. 432), der beim Vers., Hyoscin (Normalscopolamin) durch NaOH, KOH, Na_2CO_3 , $Ba(OH)_2$, Ag_2O u. a. unter den verschiedensten Versuchsbedingungen in Atroscin (i. Scopolamin) überzuführen, ge-

funden haben will, daß eine Abnahme der optischen Aktivität des Hyoscin nur durch eingetretene Spaltung in Oscin (Scopolin) und Tropas., bezw. Atropas. bedingt werde. Der inaktive Bestandteil des käuflichen Scopolamins (Atroscin-Hesse) ist demnach identisch mit i. Scopolamin.

Das im käuflichen Scopolamin enthaltene i. Scopolamin kann nun entweder durch die Art der Abscheidungsmethode des Alkaloids aus der Wurzel erst entstanden sein, oder es war bereits in der Wurzel vorgebildet. E. MERCK hat nämlich bei Anwendung des gleichen Verf. aus der Wurzel von Scopolia ein Scopolamin vom $[\alpha]_D = -13'30''$ erhalten, wogegen Hyoscyamussamen ein solches vom $[\alpha]_D = -24'28''$ lieferte. Außerdem ist die Beständigkeit des Drehungsvermögens nicht absolut. Ein 1891 dargestelltes Scopolaminhydrobromid vom $[\alpha]_D = -25'43''$ befand 1896 nur noch ein solches von $22'49''$.

Nach den von O. MEYER in der Augenklinik zu Breslau angestellten Vers. besitzt das i. Scopolamin physiologisch keine stärkere Wirkung auf das Auge, als das aktive Scopolamin; nur in zwei pathologischen Fällen wirkte das i. Prod. energischer. (Arch. der Pharm. 236. 47—74. 28/2. Marburg. Pharmazentisch-chem. Institut.)

DÜSTERREIN.

Edmund O. v. Lippmann, Über eine harzartige Substanz aus Rübensaft. Am Ende der langen Zuckercampagne 1880 zeigte sich beim Aufkochen der Säfte auf die Knochenkohlefilter eine weiße, schaumige, sehr leichte M., die in W. und Zuckerlg. unl. war. Als Kalkverb. wurde sie in alkoh. Suspension durch H_2SO_4 zerlegt; der A. hinterließ beim Verdunsten einen zähen Sirup, der bald zu einem gelblichen Harz erstarrte. F. ca. 278° , quillt mit W. etwas auf; fast ganz l. in h. A. und Ä. giebt mit Kalk eine weiße, unl., mit Alkali eine l., stark schäumende Verbindung, $[\alpha]_D$ ca. $+65^\circ$. Die Substanz schien nicht ganz einheitlich. Sie wird von HNO_3 zu Isophtalas. oxydiert, durch schmelzendes Alkali bildet sich Protokatechus., durch Kochen mit Alkali oder $Ba(OH)_2$, Kaffees. Durch Dest. mit Zn-Staub entsteht ein Gemisch von KW-stoffen, aus dem m-Äthyltoluol isoliert wurde. Diese Rk. und die B. der Isophtalas. sprechen für das Vorliegen von Aldehydharzen (vergl. WACHTEL, Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 9. 681; 10. 205), die B. von Protokatechus. und Kaffeesäure für andere Muttersubstanzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 674—76. 25/4. [2/4.])

RASSOW.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner, Über zellenfreie Gärung. Vf. schildert die in früheren Referaten (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 117. 1110. 2668; 31. 209; C. 97. I. 422. II. 46; 98. I. 71. 681) bereits mitgeteilte Darst. des Hefeprefsaftes, welcher die alkoh. Gärung des Zuckers zu bewerkstelligen vermag, und demonstriert an Präparaten das mkr. Aussehen der ausgepressten Hefezellen. Der vorgezeigte frische Presssaft, den Vf. zur Demonstration aus München in einem großen Eiskübel bei 0° nach Berlin übergeführt hatte, stellt eine gelbliche, im durchfallenden Lichte fast klare, sonst opalisierende Fl. von angenehmem Hefegeruch vor. Er enthält viel CO_2 , gelöst, die bei 40° zu entweichen beginnt, u. ziemliche Mengen von gerinnbarem Eiweiß. Die Ggw. der Enzyme zeigt Vf. in seinem Vortrage durch ihr Verhalten zu H_2O_2 , aus dem sie O_2 zu entwickeln vermögen; Anwesenheit von Blaus. verhindert diese Zer. — Von Enzymen ist im Hefeprefsaft zunächst Invertin nachgewiesen; ebenso daß die Ggw. eines Maltose u. eines Glykogen hydrolisierenden Fermentes, da beide Kohlehydrate durch den Presssaft in Gärung geraten u. nach den Erfahrungen E. FISCHER's kaum direkt vergären, wohl angenommen werden. Vielleicht auch erfolgt die Hydrolyse in beiden Fällen durch dieselbe Substanz. Dann scheinen Oxydasen vorhanden

zu sein, wie solche G. BERTRAND in vielen Pflanzensäften vorgefunden hat. Proteolytische Enzyme im Hefepresssaft hat zuerst M. HAHN (S. 680) aufgefunden.

Der Hefepresssaft vergärt, wie die Hefe selbst, Rohr-, Malz-, Trauben- u. Fruchtzucker, nicht jedoch Laktose u. Mannit. Beim Eingießen eines Vol. (10 ccm) einer 30° warmen, 50%igen Rohrzuckerlsg. in 10 ccm frischem Presssaft im Reagensrohr tritt ca. 10 Minuten nach dem Mischen deutliche Gasentw. ein, welche bei Zimmertemperatur einige Tage, bei 7—8° C. ca. eine Woche andauert. Beträchtlich rascher noch tritt die Gasentw. beim Auflösen von 5 g pulverisiertem Rohrzucker in 15 ccm Presssaft ein. Bei Anwendung von frischer, Münchener untergäriger Bierpresshefe zur Darst. des Presssaftes wurde in gegen fünfzig Einzelfällen, die sich über einen Zeitraum von 18 Monaten verteilen, immer gärtüchtiger Presssaft erhalten. Aus allen Beobachtungen geht hervor, daß die lebenden Hefezellen zur Einleitung der alkoh. Gärung nicht nötig sind. Die Gärung wird durch eine enzymähnliche Substanz, die Zymase, eingeleitet, welche in der Natur allerdings nur in den lebenden Hefezellen entsteht. Redner widerlegt die hauptsächlichsten drei Einwände, die gegen diese Folgerungen gemacht wurden. Nach dem ersten soll nicht der Presssaft selbst, sondern die in ihm noch vorhandenen Mikroben die Gärung veranlassen, nach dem zweiten soll die Entw. der CO₂ nicht durch alkoh. Gärung, sondern durch einen anderen Vorgang bedingt sein u. 3. sollen im Presssaft vorhandene lebende Plasmateilchen die Ursache der Gärwirk. sein. Die Verss., durch die diese Einwände als nicht stichhaltig nachgewiesen wurden, sind in den früheren Ref. (l. c.) bereits angeführt. — Schließlich erörtert Vf. die Gründe, welche mutmaßlich die von anderen Forschern erzielten Mißerfolge herbeigeführt haben können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 568 bis 574. 25/4. [14/3.*])

PROSKAUER.

Ed. von Freudenreich, Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des Labfermentes. Vf. versuchte die Sterilisierung des Labs durch antiseptische Mittel wie Chlf., Thymol, Formaldehyd, K₂Cr₂O₇, sowie Glycerin herbeizuführen. Von diesen Mitteln war nur das Formaldehyd in wss. Lsg., u. zwar zur Sterilisierung des Labs aus Labtabletten anwendbar; die notwendige Konzentration betrug 0,5 oder 1%. Das Chlf. zerstörte zwar nicht die Labwirkung, sterilisierte aber das Lab auch nicht; ebenso verhielt sich das Glycerin. K₂Cr₂O₇ in 0,005%iger Lsg. wirkte noch nicht sterilisierend u. schwächte dazu das Lab bedeutend ab. Thymol sterilisierte, jedoch vernichtete es auch das Labferment. Das gleiche thaten die Formaldehyddämpfe. Vf. giebt vor allen diesen Mitteln der von ihm schon früher empfohlenen Keimfreimachung der Lablagg. mittels Filtration durch Chamberlandkerzen den Vorzug, da bei diesem Verf. keinerlei chemische Substanzen der Milch zugesetzt werden. Um keine Einbuße an Wirkung durch die Filtration zu erleiden, soll man sehr konz. Lablagg. dazu anwenden. Mit der Zeit scheint jedoch die Stärke der filtrierten Lablagg. abzunehmen. Diesen Mißstand kann man vermeiden, wenn man die Lablg. kurz vor ihrer Benutzung filtriert.

Weitere Verss. erstreckten sich auf die Frage über die *Gerinnungsfähigkeit der sterilisierten Milch*. Eine Milch, die nicht zu lange auf 68° erwärmt worden ist, gerinnt bei Labzusatz noch gut. Bei andauernder Erwärmung oder bei Anwendung von Temperaturen über 70° macht sich ein schädlicher Einfluß auf die Gerinnungsfähigkeit der Milch geltend. Für die Praxis zieht Vf. hieraus den Schluß, daß im Falle eine Pasteurisierung der Milch zur Vernichtung schädlicher Keime wünschenswert erscheinen sollte, dieses Verf. die Verwertung der Milch zur Käsefabrikation nicht verhindern würde. Es müßte in diesem Falle jedoch dafür gesorgt werden, daß die für die Reifung notwendigen Bakterien wieder zugesetzt würden, weil sonst der Reifungsprozeß ausbleiben müßte (Landw. Jahrb. Schweiz. 1897; Centr.-Bl. für Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 309—25. 26/4. Bakter. Lab. Molkereisch. Rütli.) PROSK.

R. Meissner, *Studien über den Einfluss der Essigsäure und Milchsäure auf die Hefen Saaz, Froberg und Logos in Saccharoselösung*. Im Anschluss an die Verss. von LAFAR, welcher mit verschiedenen Weinhefen arbeitete (Z. ges. Brauw. 18. 362; C. 95. II. 370), hat Vf. solche Verss. mit Bierhefen angestellt. Darnach konnten die oben genannten drei Hefen weniger Essigs. und Milchsä. vertragen, als die Weinhefen LAFAR's. Hefe Saaz u. FROBERG verloren ihre Gärwirkung schon bei 0,25%, Gehalt an Essigsäure. Die Hefe LOGOS dagegen gährte zwar langsamer an, als unter gleichen Bedingungen ohne Säurezusatz, konnte aber nach 28 Tagen 96,32% Zucker zerlegen. Das Inversionsvermögen war bei diesem Säurezusatz ein beschleunigteres; erst 0,375% Essigs. hob auch bei dieser Hefe die Gärung auf. — Bei 0,125% Essigs. gährte Hefe Saaz rascher an; bei Hefe FROBERG wirkte schon diese Menge gährungs- u. invertierungshemmend. Sogar 0,0625% dieser S. machten sich bei letzterer Hefe geltend. Hefe LOGOS gärt bei Ggw. von 0,125% Essigs. rascher an, invertierte auch schneller; der weitere Verlauf war ein normaler.

Gegen Milchs. sind die Hefen empfindlicher, als gegen Essigs. 0,0625% Milchs. setzten bei Hefe Saaz das Invertierungs- und Gärvermögen bedeutend herab; nach 25 Tagen war zwar der Zucker invertiert, aber nur 71,84% vergoren. Bei 0,125% Säuregehalt trat erst nach dem 4. Tage Gärung ein, die zunächst langsam verlief; am Schlusse war jedoch dieselbe Menge vergoren, wie bei 0,0625% Milchs. — Hefe Froberg fing erst am 8. Tage zu vergären an, als die Lsg. 0,125% Milchs. enthielt. — Hefe Logos vertrug mehr Milchs., als Hefe Saaz. Bei Ggw. von 0,125% Milchs. vergährte sie rascher als Saaz; nach 28 Tagen waren aber erst 88,9% vergoren.

Bezüglich der B. von A. fanden sich keine großen Differenzen zwischen den Gärungen mit u. ohne Essigsäurezusatz. Nur Hefe Logos lieferte bei 0,25% Essigs. bloß 46,04% A. Die Milchsä. übte bei Verwendung von Hefe Saaz bezüglich der Menge des A. im Verhältnis zum vergorenen Zucker keinen Einfluss aus; bei Hefe Froberg und Logos war jedoch die Bild. des A. eine geringere. — Bei erhöhtem Säurezusatz nahm die produzierte Gesamts. ab, ausgenommen bei Hefe Logos, die bei 0,125% Milchsä. mehr S. produzierte, als ohne Säurezusatz. Die Säureerzeugung war überhaupt bei Ggw. von Milchsä. eine bedeutend größere als bei Ggw. von Essigsä. War letztere zugegen, so war auch die B. der flüchtigen SS. eine größere, als die der fixen SS. — Der Säurezusatz wirkte auf die Vermehrung der Hefen anfangs fast immer hemmend, und zwar Milchsä. stärker als Essigsä. Innerhalb 28 Tagen war das Vermehrungsvermögen bei den Hefen Saaz und FROBERG sowohl bei einem Essigsä. wie Milchsäuregehalt von 0,0625 u. 0,125%, größer, als ohne Säurezusatz. Bei Hefe Logos lassen sich hierfür keine bestimmten Regeln aufstellen. — Die Gärungsenergie war bei den Hefen Saaz und Logos eine größere bei Ggw. von Essigsä., bei Hefe FROBERG dagegen eine geringere, als bei den Verss. ohne Säurezusatz. Der Milchsäurezusatz wirkte auf die Gärenergie stets hemmend bei allen drei Hefen. (Dis. Erlangen 1897; Z. ges. Brauw. 21. 200—1. 15/4. Vers.-Stat. v. PRIOR. Ref. H. WILL. PROSKAUER.

O. Thomas und G. Warcollier, *Über die Zusammensetzung des Maltapeptons*. Das Maltapepton ist eine braune, sirupartige Masse, die sich sehr gut zur Darst. von klaren Hefenährlsgg. eignet. Es wird durch Auslaugen von Maltkeimen mit h. W. gewonnen; die Fl. dampft man nach Zugabe von Weinsä. u. Ammoniumphosphat ein. Seine Zus. ist eine sehr schwankende. Eine Probe bestand aus 48,46% Trockensubstanz, 3,06% S. als Weinsä., 14,42% reduziertem Zucker, berechnet als Traubenzucker, 21,62% reduziertem Zucker, berechnet als Maltose, 2,42% Gesamt-N, 15,11% entspr. Eiweiß, 7,80% Asche. Die reduzierenden Zucker des Maltapeptons sind nicht völlig vergärb. es vergor bei einem Vers. nur die Hälfte derselben. Wahrscheinlich enthalten die Zucker Pentosen, welche durch Hydrolyse der celluloseartigen Bestandteile

der Malzkeime entstehen. Die N-Substanzen setzen sich zusammen aus 0,138% Ammoniak-N, 1,331% Amid-N und 0,949% Eiweiß-N. Der größte Teil des N ist also als Amid-N vorhanden, in welcher Form er den Hefen am besten zuzagt. Die Asche bestand (a. auf Asche, b. auf Maltzpepton berechnet) aus:

	K ₂ O	CaO	MgO	H ₂ SO ₄	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe
a.	47,10	5,13	4,52	18,75	18,62	0,45	Spur
b.	3,67	0,40	0,35	1,48	1,45	0,0035	„

(Ann. de la Brasserie et de la Dist. 1. 172; Wchschr. Brauerei 15. 237. 6/5.) PROSK.

Analytische Chemie.

Fr. Freytag, Bestimmung des Perchlorats im Salpeter. Das Verf. beruht auf der bekannten, schon von SJOLLEMA (Chem.-Ztg. 20. 1002) zur Bestimmung des Perchlorats im Salpeter benutzten Eigenschaft des KClO₄, beim Erhitzen unter O-Entwicklung in KCl überzugehen. — Der zu untersuchende Salpeter wird fein gepulvert und durch ein Seidesieb getrieben. Hierauf wird in einer Menge von 5 oder 10 g Cl nach VOLHARD ermittelt. Eine zweite Portion (5 oder 10 g) wird im Porzellantiegel (der Berliner Manufaktur 44 mm hoch, oben 38 mm lichtweit, am Boden 25 mm weit), der von einer durchlochten Asbestpappe so getragen wird, daß etwa $\frac{2}{3}$ des Tiegels über die Platte hinausragen, über kleiner Flamme zum Schm. erhitzt. Bei aufgelegtem Deckel wird die Flamme jetzt etwas vergrößert, bis eine mäßiger O-Entw. beginnt; die halbe Flamme eines gewöhnlichen Bunsenbrenners genügt hierzu. Für die ersten Verss. bedeckt man den Tiegel mit einem kleinen Uhrglas, um das Eintreten der Rk. erkennen und die Flamme danach regeln zu können. Nach 20 Minuten ist meist die O-Entwicklung nur noch äußerst träge. Man löscht die Flamme, läßt erkalten, bringt mittels Pt-Spatels die an dem Deckel befindliche Kruste und die an den oberen Tiegelwandungen haftenden Spritzer vorsichtig zurück, erhitzt nochmals 10 Minuten bei $\frac{3}{4}$ der vollen Flammenhöhe und l. die Schm. zu 300 ccm mit W. auf. Merkliche Nitritbildung tritt bei obigem Verf. nicht ein, für alle Fälle empfiehlt es sich aber, die mit 2—3 ccm ausgekochter HNO₃ (D. 1,24) angesäuerte Lsg. 10—15 Minuten zu kochen. Nach dem Abkühlen wird Cl nach VOLHARD titriert. Der Mehrverbrauch an Ag-Lsg. gegenüber der ersten Titration wird auf KClO₄ berechnet. In der Regel ist der Jodatgehalt des raffinierten Salpeters >0,01%, ist er merklich höher, so ist in dem ursprünglichen Salpeter der J-Gehalt mit Na₂S₂O₃ und KJ festzustellen und die diesem äquivalente Menge Cl von dem für die Berechnung des Perchlorats zu Grunde gelegten Cl abzuziehen. — Zusatz von MnO₂ vor dem Schm. des Salpeters ist überflüssig und bedingt nur eine nachträgliche Filtration. Bei genauer Einhaltung obiger Vorschrift ist auch bei Ggw. von MgCl₂ ein Alkalizusatz überflüssig. — Belege sehr befriedigend: Differenzen von —0,09 bis +0,08% KClO₄ im Mittel —0,01%. (Z. öffentl. Ch. 4. 321—23. 24/4. Hamburg. Lab. von Dr. AD. SCHENK.) HEFELMANN.

F. A. Gooch u. M. Austin, Über die Oxydation des beim Chloratprozesse niedergeschlagenen Mangans. Die Methode, das Mn aus seiner Nitratlsg. durch Kaliumchlorat auszufällen, galt seither als für die Bestimmung des Mn ungeeignet, und zwar sollte hieran die unsichere Oxydationsstufe des letzteren Schuld tragen. Die Vff. fanden, daß die schwankenden Resultate sicher auch auf mechanischen Beimengungen des schwer löslichen Chlorates beruhten, und arbeiteten lieber mit Natriumchlorat, welches allerdings sich leicht zersetzt. Chlorid- und sulfatfreies Mangannitrat wurde mit 85 ccm konz. Salpeters. und 5 g Natriumchlorat 5 Minuten gekocht, dann wurden 15 ccm Salpeters. und einige weitere Chloratkrystalle hinzugefügt und mit dem Er-

hitzen aufgehört, wenn die Fl. wieder kochte. Die Prüfung des Filtrats mit KJ und As_2O_3 ergab höchstens 0,0001 g Mn, so daß die Ausfällung desselben sehr gut vor sich gegangen ist, wurde allerdings länger gekocht, so stieg der Mn-Verlust auf 0,001—0,003 g. Ein Chloratüberschuß und das Filtrieren der konz. Salpeters. auf dem Asbestfilter wird von den Vf. empfohlen. — Um die Oxydationsstufen des Mn zu bestimmen, stellten die Vf. erst durch Experimente fest, mit welcher Genauigkeit diese Bestimmung auf der einen Seite mit Hilfe von angesäuertem Jodid und auf der anderen von As_2O_3 geschehen kann. Übermangansaures Kalium wurde durch Asbest filtriert und gegen Ammoniumoxalat eingestellt. Aus einem Teil dieser Lsg. wurde mit Hilfe von Mangansulfat ein Hydroxyd niedergeschlagen, welches auf jeden Fall den O des Permanganats enthalten muß. Dieser Nd. wurde mit 6 g Kaliumjodid und 10 g Weinsteins. behandelt. Aus dem durch Titrieren mit diesem Sulfat gefundenen Jod wurde das entsprechende Mangandioxyd berechnet und mit dem theoretisch gefundenen unter der Annahme, daß 2KMnO_4 , 5MnO_2 niederschlagen, verglichen. Es stellte sich heraus, daß das erstere von letzterem nur um $-0,0004$ bis $+0,0007$ abwich. Ein anderer Teil des oben erwähnten Nd. von Manganoxyd wurde mit As_2O_3 -Normallsg. und 5 g halb konz. Schwefels. erhitzt, bis das Dioxyd gelöst war. Hierauf wurden 10 g Weinsteins. hinzugefügt, die Säure mit saurem kohle-saurem Kalium neutralisiert und das restierende As_2O_3 mit Jod titriert. Das so gefundene Mn differierte von dem berechneten um $-0,0004$ bis $-0,0008$ g. Handelt es sich also um reine Mn-Salze, so sind beide Methoden genügend exakt, sind aber jene beispielsweise mit Fe verunreinigt, so bedient man sich des Chloratprozesses. Unter der Annahme, das Mn werde bei diesem Prozeß als MnO_2 niedergeschlagen, wurden bei Verss. 0,0017 bis 0,0056 g Mn vermifast, während sich im Filtrat höchstens 0,00008 g wiederfanden, so daß von dem Metall nicht das reine Dioxyd vorliegen kann. Um O in dem Verhältnis des Dioxyds zu erhalten, wurde die Angabe von WRIGHT u. MENKE (J. Chem. Soc. London 37. 36) benutzt, daß Kaliumpermanganat bei 80° in Ggw. von Zinksulfat mit Mangansulfat sorgfältig gemischt, ein Oxyd liefert, welches, obgleich an das Alkali gebunden, den O genau in dem dem Dioxyd entsprechenden Verhältnis enthält. $\frac{1}{2}$ des in dem so erhaltenen Nd. steckenden Mn stellen die in dem Mangansalz ursprünglich vorhandene Mn-Menge dar. Durch sorgfältiges Arbeiten erhielten die Vf. auf diesem Wege sehr gute Resultate (Fehlergrenzen $-0,0012$ bis $+0,0009$). (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 5. 260—68.) HAZARD.

F. W. Küster u. H. von Steinwehr, *Über die elektroanalytische Abscheidung des Silbers aus salpetersaurer Lösung und die Trennung desselben vom Kupfer*. Bei der elektrolytischen Trennung von Silber und Kupfer in salpetersaurer Lsg., wie sie in der Litteratur und den Lehrbüchern empfohlen wird, erhält man das Silber fast stets in schwammiger, nicht gut wägbarer Form. wovon Vf. sich bei der Ausführung von 40 Analysen überzeugt haben. Es wurde daher zunächst die Ausfällung des Silbers studiert. Zu diesem Zweck wurden über 100 Verss. ausgeführt, aus denen sich folgendes Resultat ergibt: Man erhält das Silber in tadelloser Form, wenn man die Lsg. auf etwa $55-60^\circ$ erwärmt, mit 1—2 ccm Salpeters. (1,4) und 5 ccm A. (zur Vermeidung der Superoxydbildung) versetzt und die Badspannung konstant auf 1,35—1,38 Volt hält. Die Resultate sind sehr genau. Die Silbermenge kann 2 g betragen, ohne daß der Nd. darunter leidet. — Die Abscheidung des Silbersuperoxyds an der Anode kommt nach der Ansicht der Vf. durch einen ganz analogen Prozeß zu Stande, wie die B. des Bleisuperoxyds im Akkumulator. (Z. f. Elektrochemie 4. 451—55. 5/4. [Februar.] Göttingen. Inst. f. Elektrochemie.) MEYER.

C. Viollette, *Analyse der Handelsbutter*. Zur Vor- u. Verdachtsprüfung benutzt Vf. das bekannte Verf. der Bestimmung von D^{100} des Fettes. Vf. fand, daß das

Gew. von 1 ccm Naturbutterfett im luftleeren Raum bei 100° 0,86320—0,86425 beträgt, das von 1 ccm Margarine 0,85766—0,85865 g, und dafs das einer Mischung von Butter und Margarine genau das Mittel von DD. ihrer Komponenten war. Die wenigen Ausnahmen für Butter zeigten D¹⁰⁰. 0,86530—0,86540—0,86277. Der verwendete Heizapp. ist dem BELL'schen App. ähnlich, statt eines Densimeters werden drei Fraktionsdensimeter verwendet, die reiner Butter, Mischbutter u. Margarine entsprechen. (Forts. folgt.) (Revue Chim. anal. appl. 6. 121—23. 21/4.) HEFELM.

Karl Dieterich, *Resumé und allgemeine Leitsätze für die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze.* Die Vorteile der quantitativen Verff. gegenüber den früher üblichen qualitativen Methoden werden hervorgehoben u. Vorsichtsmafsregeln für die Ausführung der Bestimmung der Säurezahl und Verseifungszahl gegeben. HENRIQUES' Verf. der k. Verseifung hat sich bei 24—48stünd. Versuchsdauer gut bewährt, bei *Asa foetida* u. *Olibanum* wird hierbei nur S. gebunden. Viele Harze etc. (*Perubalsam*, *Copaivabalsam*, *Benzoë*, *Myrrha* u. *Styrax*) werden k. durch alkoh. Lauge u. Bzn. verseift, bei anderen (*Ammoniacum*, *Galbanum*, *Euphorbium*, *Gutti*, *Drachenblut* und *Lactucarium*) wird eine fraktionierte Verseifung angewendet. Die Zahl, welche alkoh. Lauge und Bzn. allein ergibt, nennt Vf. die Harzzahl, das Resultat der Einw. von alkoh. u. wss. Lauge zusammen Verseifungszahl. Außer der S.- und Verseifungszahl zog Vf. auch die Acetylzahl als Mafs für die Oxyss. zur Unters. der Harze etc. heran, während die Jodzahl kaum diagnostischen Wert zeigte. Im allgemeinen handelt es sich um eine Übertragung einzelner bei der Analyse der Fette bewährten Verff. auf die Harze etc., die bereits von KREMEL versucht wurde, u. zwar unter individualisierender Behandlung der einzelnen Rohstoffe. (Helfenberger Annalen 1897. 105—11.) HEFELMANN.

Karl Dieterich, *Über Acetylprodukte und Acetylzahlen einiger Harze.* Nach den Arbeiten von TSCHIRCH und dessen Schülern enthalten eine große Anzahl von Harzen Oxyss. Bei Acetylierungsverss. ergab sich, dafs nicht alle der untersuchten Harze völlig l. in Acetylanhydrid waren, sondern dafs z. B. *Kopal* u. *Dammar* nur teilweise von ersterem gel. werden. Beide Prodd., das l. wie unl., werden acetyliert. Die Acetylprodd. sind vom Ausgangsmaterial sehr verschieden, und die ermittelten Acetylzahlen sind für die betr. Harze charakteristisch. Im allgemeinen bleiben die Acetylzahlen der Harze hinter denjenigen der Fette und Öle zurück. Alle Acetylprodd. zers. sich auch unter Luftabschlufs unter Abspaltung von Essigs. beim Aufbewahren, alle sind ferner in A. l. bis auf den acetylierten l. Tl. des *Kopals*. In einer Tabelle stellt Vf. alle von ihm seit 1896 gefundenen Werte der Säure-, Ester- u. Verseifungszahlen der acetylierten u. nicht acetylierten Harze zusammen. (Helfenberger Annalen 1897. 39—45.) HEFELMANN.

Karl Dieterich, *Über Maracaïbo-Copaivabalsam D. A. B. III.* An guten Maracaïbo Copaivabalsam D. A. B. stellt Vf. folgende Anforderungen:

D.	Säurezahl	Esternzahl	Verseifungszahl
0,9800—0,9900	75,85	3—6	80—90.

Bei alter Ware steigen D., Säurezahl und Verseifungszahl, vorstehende Zahlen werden durch Fälschungsmittel wie *Gurjunbalsam*, *Olivöl*, *Ricinusöl*, *Sassafrasöl*, *Terpentinöl*, *Terpentin*, *Kolophonium* und *Paraffin* nach verschiedener Richtung beeinflusst. (Helfenberger Annalen 1897. 46—55.) HEFELMANN.

Karl Dieterich, *Über Paracopaivabalsam.* Folgende abgerundete Grenzzahlen werden aufgestellt:

D.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
0,95—0,97	30—60	2—8	30—65

Als hauptsächlichstes Fälschungsmittel kommt *Gurjunbalsam* in Frage, für den Vf. folgende Grenzzahlen vorschlagen möchte:

D.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
0,955—0,965	5—10	1—10	10—20.

Der Gurjunbalsam ist also wesentlich vom Maracaïbo- u. Parabalsam verschieden; der Parabalsam steht in der Mitte zwischen Maracaïbo- u. Gurjunbalsam. (Helfenberger Annalen 1897. 56—62.)

HEFFELMANN.

Karl Dieterich, Die rationelle Prüfung des Peru- und Copaivabalsams, speziell für das D.A.B. III. I. Perubalsam. Früher hatte Vf. nachzuweisen vers., daß alle Handelssorten des Perubalsams verfälscht seien, und daß sie wohl ungefähr in der Säure-, Ester- und Verseifungszahl, nicht aber im Harzester- und Cinnameingehalt dem Naturprod. entsprechen. Es wurden Balsame mit möglichst hohem Cinnamein- und niedrigem Harzestergehalt als wertvoll empfohlen. Ein Balsam soll nicht unter 65% Cinnamein und aromatische Stoffe und nicht über 28% Harzestergehalt aufweisen. Reiner Perubalsam verhält sich ganz anders, als das D.A.B. III angiebt, und ein dem D.A.B. III entsprechender Balsam ist noch nicht als rein zu bezeichnen.

Für das D.A.B. III. möchte Vf. folgende Prüfungsmethode empfehlen: Der durch Anschwellen der Rinde von *Toluifera Pereirae* gewonnene Balsam, dunkelbraun, in dünner Schicht klare, nicht fadenziehende Fl. von angenehmem Geruch und scharf kratzendem, bitterlichem Geschmacke. An der Luft trocknet der Balsam nicht ein; bestreicht man zwei glatte Korkscheiben mit demselben und presst diese aufeinander, so dürfen diese Schichten wohl aufeinander haften, ein völliges Festwerden der Klebschicht darf jedoch nach längerem Liegen in Zimmertemperatur nicht eintreten. D. 1,135—1,145. — Löst man genau 1 g des Balsams in 200 ccm starkem A. unter Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein mit alkoh. $\frac{1}{10}$ N.-KOH-Lsg. so lange, bis sich die abgeschiedenen Flocken rasch absetzen, und die überstehende Fl. wirklich dunkelrot erscheint, so sollen hierzu nur zwischen 10 und 15 ccm Länge verbraucht werden. — Wägt man genau 1 g Perubalsam in eine Glasstöpselflasche von 1 l Inhalt, setzt 50 ccm Petrolbenzin (D¹⁵. 0,700) und 50 ccm alkoh. $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge zu und läßt gut verschlossen 24 Stdn. in Zimmertemperatur stehen, so soll beim Verd. dieser Fl. mit 300 ccm W. zur Lsg. der ausgeschiedenen Harzseife bei der Rücktitration mit $\frac{1}{10}$ N.-H₂SO₄ und Phenolphthalein 40,3—41,5 ccm H₂SO₄, entspr. 8,5—9,7 ccm gebundener KOH-Lsg. verbraucht werden. — Man erwärmt 1 g Perubalsam mit Ä. und zieht auf einem kleinen gewogenen Filter mit Ä. bis zur Erschöpfung aus; das äth. Filtrat schüttelt man im Scheidetrichter einmal mit 20 ccm einer 2% ig. NaOH-Lsg. aus. Die alk. Lsg. des Harzesters wird mit HCl gefällt, das gefällte Harz Cl-frei gewaschen und bei 80° im Trockenschrank getrocknet. Es sollen sich nicht mehr als 28% Harzester ergeben. Die äth. Cinnameinlsg. überläßt man der Selbstverdunstung und stellt, wenn kein Ä. mehr wahrnehmbar ist, 12 Stdn. in den Exsikkator und wägt das erste Mal; nach nochmaligem 12stünd. Stehen im Exsikkator wägt man das zweite Mal. Das Mittel beider Wägungen ergebe nicht unter 65% Cinnamein und aromatische Stoffe.

II. Copaivabalsam. Für die Prüfung des Copaivabalsams D.A.B. III empfiehlt Vf. nachstehende Fassung: Der Balsam südamerikanischer Copaiferaarten, vorzüglich der *Copaifera officinalis* und *Copaifera guianensis*: Klare, gelbbraunliche, gar nicht oder schwach fluoreszierende Fl. von eigentümlich aromatischem Geruch und an-

haltend scharfem und bitterlichem Geschmack. D. 0,98—0,99. Löst man 1 g Balsam in 50 ccm starkem A. und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein mit alkoh. $\frac{1}{2}$ N.-KOH-Lsg. bis zur Rotfärbung, so sollen hierzu zwischen 2,7 und 3 ccm KOH-Lsg. verbraucht werden. — Übergießt man weiterhin noch 1 g Copaivabalsam in einer Glasstöpselflasche von 1 l Inhalt mit 20 ccm alkoh. $\frac{1}{2}$ N.-KOH-Lsg., 50 ccm Bzn. von D. 0,700 und läßt wohlverschlossen in Zimmertemperatur 24 Stdn. stehen, so sollen nach dem Verd. mit A. zur Zurücktitration mit $\frac{1}{2}$ N.-H₂SO₄ und Phenolphthalein zwischen 16,75 und 17,0 ccm $\frac{1}{2}$ N.-H₂SO₄, entsprechend 3,0—3,25 ccm gebundener KOH-Lsg. verbraucht werden. (Helfenberger Annalen 1897. 69—74.) HEFELM.

Karl Dieterich, Über Sumatra-Benzoe. Zur Bestimmung der Säurezahl verfährt Vf. wie folgt: 1 g Sumatrabenzoe, die einer größeren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wurde, bringt man in ein Kölbchen und fügt 10 ccm alkoh. $\frac{1}{2}$ N.-KOH-Lsg. und 50 ccm starken A. hinzu. Man läßt genau 5 Minuten — nicht länger — stehen und titriert mit $\frac{1}{2}$ N.-H₂SO₄ und Phenolphthalein bis zur Gelbfärbung, d. h. so lange zurück, bis ein fallender Tropfen nicht mehr rot gefärbt wird, und bis sich die ausgeschiedenen Salze schnell und vollständig absetzen. Die überstehende Fl. muß rein gelb gefärbt sein. Durch Multiplikation der gebundenen Kubikzentimeter Lauge mit 28 erhält man die Säurezahl. — Die Verseifungszahl wird genau wie beim Copaivabalsam bestimmt (vgl. voriges Ref.).

Aus der Unters. einer großen Anzahl von Handelssorten leitet Vf. folgende Grenzwerte ab:

Benzoë:	Prozente Asche	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Sumatra . .	0,368—1,829	103,6—132,3	65,8—123,2	184,8—231,7
Penang . . .	0,380—0,773	121,8—137,2	87,5— 91,7	210,0—226,8
Padang . . .	1,070	121,8—124,6	79,8— 81,2	201,6—205,8
Palembang. .	1,101—4,023	113,4—130,9	84 — 91	198,0—219,8

Die Zahlen zeigen, daß eine Unterscheidung der einzelnen Provenienzen auf diesem Wege ausgeschlossen ist, und ferner, daß sie in weiten Grenzen schwanken je nach der Verunreinigung mit pflanzlichen Stoffen. Immerhin werden Säure- und Esterzahl durch Zusätze von größeren Mengen fremder Stoffe beeinflusst. Eine gute Sumatrabenzoe zeige möglichst wenig Verunreinigungen, mindestens 70%, in starkem A. 1. Stoffe, Asche nicht >1,5%, Säurezahl 100—130, Esterzahl 65—120 und Verseifungszahl 180—230. (Helfenberger Annalen 1897. 76—86.) HEFELMANN.

Karl Dieterich, Über Siam-Benzoe. Siam-Benzoe behandelt Vf. genau wie Sumatra-Benzoe. Die alte Ansicht, daß Siambenzoe zimmtsäurefrei sei, ist nicht aufrecht zu erhalten. Für die Wertbestimmung giebt Vf. folgende Normalwerte: Asche 0,03—1,5%, in starkem A., unl. höchstens 5%, Säurezahl 140—170, Esterzahl 50 bis 75, Verseifungszahl 220—240. (Helfenberger Annalen 1897. 87—93.) HEFELMANN.

W. Fahrion, Zur Analyse der Fette und Harze. Gegenüber K. DIETERICH (S. 1072) hebt Vf. hervor, daß er Vorschläge zur Analyse des Kolophoniums nicht gemacht, sondern dieses und das Harzöl berücksichtigt habe, weil Fette auf diese Körper zuweilen zu prüfen seien. Den Vorwurf K. DIETERICH's, die Litteratur negiert und irrtümliche Angaben gemacht zu haben, weist Vf. in ausführlichen Erörterungen als unbegründet zurück. (Z. angew. Ch. 1898. 383—85. 26.4.) HEFELMANN.

Loock, Zum Nachweis von renaturiertem Spiritus in Spirituosen. Die Denaturierung des A. für technische Zwecke geschieht gegenwärtig mit einem Gemenge

aus 2 Tln. rohem Holzgeist und 1 Tl. Pyridinbasen, das in dem Verhältnis von 3 l zu 100 l reinem A. zugesetzt wird. Die Renaturierung eines derartigen pyridinhaltigen Sprits soll nun in der Weise vorgenommen werden, daß derselbe nach Zusatz von H_2SO_4 zwecks Bindung der Pyridinbasen und weiterem Zusatz von CaCO_3 , MgO etc. zwecks Neutralisation der überschüssigen H_2SO_4 von neuem der Dest. unterworfen wird. Trotz wiederholter Dest. gelingt es jedoch nicht, nach diesem Verf. ein pyridinfreies Destillat zu erlangen. Da sich nun Pyridin selbst in ganz kleinen Mengen durch seinen eigenartigen Geruch bemerkbar macht, so beschränkt sich die etwaige Verwendung von renaturiertem Spirit naturgemäß auf solche Spirituosen, welche durch ihr Aroma den Pyridingeruch verdecken, wie z. B. Arrak und Rum. Pyridin liefert bekanntlich mit einer Reihe von Metallsalzen, wie HgCl_2 , $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$, ZnCl_2 , CdCl_2 und PtCl_2 , charakteristische Ndd., aus denen das Pyridin durch KOH-Lsg. in Freiheit gesetzt und dann am Geruch erkannt werden kann. In 0,05% ig. Pyridinlsgg. erhält man mit CdCl_2 erst nach einigen Tagen äußerst geringe Mengen eines weißen, flockigen Nd., durch HgCl_2 eine leichte, milchige Trübung; ZnCl_2 und PtCl_2 reagieren überhaupt nicht mehr in dieser Verd., $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ dagegen bewirkt nach dreitägigem Stehen relativ erhebliche Mengen eines gelblichen, nadel-förmigen Nd. Beim Auswaschen mit A. zerfließen die Nadeln u. hinterlassen einen gelblichen Körper, der mit KOH-Lsg. kein Pyridin entwickelt. In einer 0,01% igen Lsg., in der Pyridin noch deutlich durch den Geruch wahrgenommen werden kann, erzeugt keines der genannten Reagenzien eine Fällung. Die Empfindlichkeit der Proben ist daher relativ gering. Wegen der leichten Zers. der Ndd. sind dieselben sofort nach dem Absetzen zu filtrieren u. noch feucht mit KOH-Lsg. zu behandeln. In alkoh. Lsgg. kann Pyridin durch das relativ empfindlichste Reagens, $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$, nicht nachgewiesen werden, da der Nd. in A. l. ist.

Bei Ggw. größerer Mengen von Pyridin fällt man zweckmäßig mit CdCl_2 . Dieses erzeugt in wss. 0,1% ig. Pyridinlsgg. nach Verlauf von einigen Stunden eine geringe Menge langer, weißer, seidenglänzender Nadeln; nach einigen Tagen ist der ganze Boden des Gefäßes mit solchen Nadeln bedeckt. Diese sind in k. W. swl. u. unl. in A.; die Nadeln sind luftbeständig, lassen sich aus W. umkrystallisieren und entwickeln beim Behandeln mit KOH-Lsg. schon k. den charakteristischen Pyridingehalt.

Für den Nachweis von pyridinhaltigem, renaturiertem Spirit in Spirituosen empfiehlt Vf. folgenden Weg: Ca. 10—15 l werden bei gelinder Wärme unter Zusatz von H_2SO_4 bis zur möglichsten Entfernung des A. destilliert und der Rückstand nach Neutralisation der H_2SO_4 mit Ätzalkali von neuem der Destillation unterworfen. Bei Ggw. von Pyridin ist unter Umständen schon der widrig scharfe Geruch desselben in dem letzten Destillat wahrzunehmen. Das Destillat wird gefüllt und mit einer Lsg. von CdCl_2 , bezw. $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ versetzt. Das Auftreten eines Nd. ist an u. für sich noch kein Beweis für die Ggw. von Pyridin, da auch die Destillate völlig pyridinfreier Spirituosen unter gleichen Umständen Ndd. geben. Nach dem Absetzen der Ndd., was oft mehrere Tage dauert, filtriert man dieselben ab, wäscht mit k. W. einige Male aus und erhitzt die Ndd. am besten im verschlossenen Reagensglas. Bei Ggw. von Pyridin ist nach Entfernung des Korkes dann der unverkennbare, charakteristische Geruch desselben wahrzunehmen. (Z. öffentl. Chem. 4. 316—19. 24/4. Düsseldorf. Lab. Vf.'s.)

HEFFELMANN.

G. Morpurgo, *Neue Reaktionen zur Entdeckung des Baumwollsaamenöls im Ögemischen*. Vf. referiert über die Verff. von A. CAVALLI (97. I. 521) und von TORTELLI und RUGGERI (98. I. 860) und empfiehlt dieselben. Bei letzterem Verf. erübrigt sich die vorgeschriebene umständliche Reinigung des käuflichen A., wenn man den sogen. Alcohol pasteurisé (Bezugsquelle: G. u. R. FRITZ, Wien) verwendet. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 12. 119. 10/4.)

HEFFELMANN.

Möslinger, *Zur Abwehr*. Vf. sieht in einigen Bemerkungen, welche SCHÄFER in seiner Arbeit über die Ausführung der sogenannten GOLDENBERG'schen Salzsäuremethode zur Best. der Weins. macht (S. 1040), „einen unberechtigten persönlichen Angriff“, welchen er zurückweist, indem er erklärt, daß SCHÄFER's Angaben über die angeblich vom Vf. bei der Ausführung jener Methode befolgte Arbeitsweise, unzutreffend seien. (Chem.-Ztg. 22. 321. 20/4.)

MEYER.

Joseph Nerking, *Über O. Polimanti's Methode der Fettbestimmung*. Vf. hat die Methode POLIMANTI's nachgeprüft und gefunden, daß sie im Vergleich mit der von PFLÜGER und DORMEYER zu niedrige Werte liefert. (PFLÜGER's Arch. 71. 427 bis 430. Bonn. Physiolog. Inst.)

SIEGFRIED.

Karl Dieterich, *Über kalte Verseifung von Fetten und Ölen*. Fast vollständige Übereinstimmung zwischen den Werten nach dem k. u. h. Verseifungsverf. erhielt Vf. bei: Schweineschmalz, Prestalg, Hammeltalg, Baumöl, Leberthran, roher, gelber u. weißer Öls. und Stearins., merkliche Differenzen schon bei Kakaobutter, Muskatbutter, Olivenöl und Ricinusöl; als ganz unverseifbar auf k. Wege bezeichnet Vf. das Harzöl. (Helfenberger Annalen 1897. 124—33.)

HEFELMANN.

Karl Dieterich, *Über die Untersuchung von Wachs auf heißem und kaltem Wege*. Ein Vergleich der Verf. von HÜBL u. HENRIQUES ergab folgende Resultate: Fast ohne Ausnahme liegen die Zahlen der k. Verseifung etwas tiefer, als die der h. und mit Ausnahme des Ceresins, wo die h. Verseifung viel zu niedrige Zahlen lieferte, lassen sich ebenso wie mit der h. Methode auch mit der k. die üblichen Verfälschungen des Waxes nachweisen. In Zweifelsfällen, wo das h. Verf. unsichere Resultate giebt, glaubt Vf., sei das k. Verf. geeignet, die Entscheidung herbeizuführen. Auf eine völlige Übereinstimmung sei aber deshalb nicht zu rechnen, weil selbst das filtrierte Wachs einer Probe kein homogener Körper sei. Wie SOLTSEN hat auch Vf. im Gegensatz zu BUCHNER (S. 151) keinerlei Unterschiede bei Verwendung von hoch und niedrig sd. Bzn. zur k. Verseifung konstatieren können. (Helfenberger Annalen 1897. 218—29.)

HEFELMANN.

W. Schlosser, *Zur Zuckerbestimmung im Harn*. ROBERTS berechnete den Zuckergehalt einer Fl. dadurch, daß er die Differenz der DD. dieser Fl. vor und nach der durch Hefe eingeleiteten Gärung mit dem konstanten Faktor 229 multiplizierte. LOHNSTEIN (C. 95. I. 74) wies nun nach, daß dieser Faktor je nach dem Zuckergehalt selbst, sowie nach der Temperatur u. dem D. der entzuckert gedachten Fl. schwankt, u. stellte eine Formel zur Berücksichtigung dieser Schwankungen auf, die jedoch in so engen Grenzen liegen, daß sie für die meisten praktischen Fälle vernachlässigt werden können. Wichtiger war LOHNSTEIN's Modifikation, nach der zur Durchführung der Gärung in wenigen Stunden größere Hefemengen, als bei ROBERTS, verwendet werden. LOHNSTEIN bestimmte D. in beiden Fällen in der mit Hefe durchgeschüttelten Fl. u. stellte für diesen Fall den Faktor auf durchschnittlich 234 fest. Den veränderten Volumverhältnissen trug er Rechnung durch Multiplikation von $(D^1 - D^2)$ 234 mit $(V_2 : V_1)$, wobei V_1 das Volum der angewendeten Fl., V_2 das Vol. der durch den Hefezusatz entstandenen Suspension bedeutet. Leider ist D. einer Suspension und nach längerer Übung genau zu bestimmen. Für Zuckermengen $> 0,5\%$ kann man sich damit helfen, daß man einen Teil der Fl. mit Hefe gemischt ohne weiteres vergären läßt, eine andere ganz gleich behandelte Probe aber sofort filtriert und das D. des Filtrates bestimmt. Bei größeren Zuckermengen läßt sich diese Filtration leicht umgehen. Da Hefe durchschnittlich 50% W. u. $0,8\%$ l. Salze enthält, so wird ein Gemisch von 100 ccm Zuckerlsg. mit 0,5 ccm $1,6\%$ igen NaCl-Lsg. annähernd dasselbe D. zeigen wie das Filtrat einer Suspension von 1 g Hefe in 100 ccm derselben Zuckerlsg. Deshalb schlägt Vf. folgendes Verf. vor:

Man läßt 100 ccm Harn mit 4 g Hefe vergären u. bestimmt D. der über der abgesetzten Hefe stehenden Fl. (D^2). Gleichzeitig bestimmt man D. einer Mischung von 100 ccm desselben Harns mit 2 ccm 1,6% ig. NaCl-Lsg. (D^1) und multipliziert die Differenz $D^1 - D^2$ mit $(V_2 : V_1) \cdot 229$ oder $(102 : 100) \cdot 229 = 233$. Werden D^1 u. D^2 bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, so läßt sich der entstehende kleine Fehler leicht ausgleichen, indem man, wenn t^1 die Temperatur der Mischung von Harn und NaCl-Lsg., t^2 die Temperatur des Harns nach der Gärung bezeichnet, zu $D^1 - D^2$ bei Temperaturen zwischen 15 u. 20° ($t^1 - t^2$) 0,0002 und bei Temperaturen zwischen 20 u. 25° ($t^1 - t^2$) 0,0003 addiert. — Die Gärung nimmt Vf. in einem zur Hälfte gefüllten Kolben mit langem Hals vor, der mit einem Wattebausch geschlossen wird. Zur Einleitung der Gärung stellt man im W. von 35–40° ein und läßt nach dem Abkühlen die Temperatur nicht viel < 20° sinken. Bei Verwendung guter Presshefe ist die Gärung in längstens 12 Stunden beendet. Nachdem in einer kleinen Probe die völlige Vergärung des Zuckers festgestellt ist, wird die dekantierte Fl. zur Beseitigung der CO_2 durchgeschüttelt und dann D. bestimmt. — Belege befriedigend. (Pharm. Centr.-H. 39. 259–61. 14/4. Neubrandenburg.)

HEFFELMANN.

Edgar von Boyen, *Zur Wertbestimmung des galixischen Ozokerits*. Das an sich gute Verf. von LACH hat den großen Übelstand, daß es mit zu großen Mengen arbeitet und außerdem eine Heißpresse erfordert, die in den meisten Laboratorien fehlt. Ozokerit läßt sich auf seinen Ceresinwert mit kleinen Mengen wie folgt bestimmen: 5 g Ozokerit werden in einer 10 cm breiten u. 3 cm tiefen Porzellanschale, die in einem bei 180° schm. u. mit Thermometer versehenen Metallbad steht, mit 18% oder 900 mg gewöhnlicher konz. H_2SO_4 bei 200° verrührt, bis der Geruch nach SO_2 verschwunden ist. Man verrührt sodann 1 g Entsäuerungspulver u. 1 g Entfärbungspulver in der M. u. endlich etwa 3 g Sägespäne, Häcksel oder ein ähnliches Auflockerungsmaterial, das zuvor mit Bzn. von Fett oder Harz befreit sein muß. Diese Mischung bringt man in einen vereinfachten Extraktionsapp. u. wäscht die an der Porzellanschale haftenden Ceresinreste mit w. Bzn. in die Papierhülse. Darauf wird bis zur völligen Erschöpfung extrahiert, wozu in der Regel 1 Stde. genügt, das Lösungsmittel zum größten Tl. abdestilliert, der Kolbenninhalt in eine tarierte kleine Porzellanschale gegossen u. mit möglichst wenig Bzn. nachgespült. Die Porzellanschale stellt man auf das oben erwähnte Metallbad und läßt das Bzn. bei ca. 100° verdampfen. Man erhitzt dann auf 200° u. hält diese Temperatur so lange ein, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, und wägt das Ceresin. (Z. angew. Chem. 1898. 383. 26/4.)

HEFFELMANN.

Leopold Singer, *Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen des Handels*. Vf. sucht nachzuweisen, daß das jüngst von R. KISSLING (S. 1005) vorgeschlagene Verf. nichts weiter als eine Modifikation der bekannten amerikanischen Methode ist, welcher Modifikation jedoch alle jene Mängel anhaften, die die amerikanische Methode selbst zeigt. Um eine genaue Vorschrift zu geben, mußte KISSLING mindestens eine bestimmte Füllhöhe des geschm. Paraffins vorschreiben. Vf. hat früher ein viel kleineres Becherglas von 5 cm Durchmesser bei 7 cm Höhe vorgeschlagen, das viel weniger Material verlangt, ferner ein Luftbad wie das KISSLING'sche; der einzige Unterschied ist, daß KISSLING fortwährendes Rühren mit dem Thermometer vorschreibt, während Vf. die Beobachtung des Erstarrens bei ruhig eingehängtem Thermometer vorzog, weil es eine Regel ist, bei Stockpunktbestimmungen jede Bewegung der Fl. zu vermeiden, da man hierdurch unter Umständen die Erstarrung verzögern kann. Dazu kommt bei Vf.'s Verf. der weitere Vorteil, daß man das Probeglas leicht bedeckt halten kann, den Luftzutritt abhält, auch nicht durch Rühren Luftblasen in das geschm. Paraffin einführt. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 5. 65–67. 1/4.)

HEFFELMANN.

H. Loesner, *Über die Prüfung von Ölfarben*. Gegenüber J. TREUMANN (Ztschr. f. öffentl. Chemie 4. 69; C. 98. I. 435) verteidigt Vf. die von ihm vorgeschlagene Dampfprobe. Über letztere liegen folgende Ergebnisse vor: keine Farbe, die aus Leinölfirnis u. einen anorganischen Farbkörper zus. ist, ist völlig undurchlässig für Gase. Reiner Leinölfirnis giebt eine Schutzschicht, die sich in der Wärme dehnt u. Blasen zieht oder Erhöhungen bildet. Mit Fetten versetzte Firnisse halten besser als reine Leinölfirnisse, wenn auch durch diesen Zusatz die Trockenkraft beeinträchtigt wird. Von den Farbkörpern ist Bleimennige noch der haltbarste. Manche Lacke halten die Dampfprobe besser aus, wenn sie mit einem Farbkörper gemischt werden. Der Zusatz unl. u. chemische völlig indifferenten Körper zum Firnis ist völlig zwecklos, da die Durchlässigkeit für Gase hierdurch nicht herabgedrückt wird. Auf 120° erhitzte Ölfarben halten die Dampfprobe besser aus, als solche, die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurden. Diese Resultate stimmen genau mit der praktischen Erfahrung überein. Es handelt sich um eine rein technische Methode. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 5. 64—65. 1/4.)

HEFELMANN.

Technische Chemie.

Georg Kassner, *Zur Gewinnung von Sauerstoff*. R. HAMMERSCHMIDT und JOH. HESS (S. 805) äufserten jüngst, daß alle Verff., welche der Luft, dem billigsten Rohmaterial, den O entnehmen, deshalb kein chemisch reines Gas liefern könnten, weil sich die letzten Anteile N praktisch nicht beseitigen ließen. Vf. hält dieses Urteil nur betr. des BRIN'schen Verfs., sowie betr. des LINDE'schen für zutreffend, nicht aber für das von ihm herrührende, von PETZ modifizierte Verf. der Darst. von O mittels Ca-Plumbat (DRP. 52459) und reiner CO₂. Nach diesem Verf. gelingt es leicht, >99% ig. O darzustellen. Es ist das einzige Verf., bei dem O nur durch CO₂ in Freiheit gesetzt wird, während derselbe bei den anderen Verff. meist durch Temperaturerhöhung, bezw. durch Auspumpen oder auch mittels Wasserdampf ausgetrieben wird. Daher kommt es, daß bald nach der Regenerierung des Materials bereits die Entbindung von O stattfindet, ohne daß es möglich ist, den zurückgehaltenen Luft-N ohne O-Verlust auszutreiben; BaO₂ bei BRIN's Verf. verträgt zudem die Behandlung mit Wasserdampf gar nicht. — Die Voraussetzung zur Ausführung des Ca-Plumbatverfs. ist nur 1. Anwendung reiner, d. h. 99,8—100% ig. CO₂ und 2. Benutzung luftfreien Wasserdampfes. Bisher stand leider der hohe Preis der CO₂ der praktischen Einführung von Vf.'s Verf. entgegen; seitdem aber infolge verbesserter Darst.- und Reinigungsverff. für CO₂, vor allem aber infolge der neuerdings erhobten, sehr ergiebigen Quellen von Natur-CO₂, sehr große Mengen derselben billigst zur Verfügung stehen, hofft Vf. auf baldige praktische Einführung seiner Methode. — O ist für industrielle Zwecke wertvoller als H, der nur für die Luftschiffahrt unersetzlich ist, als Mittel zur Erzielung hoher Temperaturen aber durch das wohlfeilere und leichter zugängliche Acetylen in den Hintergrund gedrängt wird. (Chem.-Ztg. 22. 225. 23/3. Münster. Akad.)

HEFELMANN.

William Colebrook Reynolds, *Chemische Eigenschaften konzentrierter Lösungen gewisser Salze. Teil I. Kaliumdoppelcarbonate*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. S. 827.) Zur Darst. der Salze verreibt man eine konz. Lsg. von Kaliumcarbonat mit den festen Metallacetaten, filtriert u. läßt zur Krystallisation stehen. Dann filtriert man unter Druck von den Krystallen und wäscht sie zuerst mit einem Gemisch von A. u. Glycerin u. darauf mit A. u. trocknet im Vakuum über Schwefels. (J. Chem. Soc. London 73. 262—67. April. London.)

BODLÄNDER.

J. Sieber, *Über Calciumcarbid*. Vf. macht einige Angaben über das Verhältnis des Verbrauches an elektrischer Energie zum gewonnenen Carbid. Wenn man von

der zur Erhitzung des Reaktionsgemisches auf die Reaktionstemperatur von ca. 3000° nötigen Wärme absieht, so müßten nach thermochemischer Rechnung 9,38 kg Carbid pro l l in 24 Stunden erzielt werden, wobei außer Acht gelassen wird, ob die B. des Carbids endothermisch oder exothermisch verläuft. Im Fabrikbetriebe gelten 4—5 kg als normal. Es liegt dies an dem Energieaufwande, welcher zur Erhitzung auf 3000° erforderlich ist, u. den durch Strahlung etc. verursachten Wärmeverlusten. Vf. weist ferner zahlenmäßig nach, daß eine direkte Vorheizung des dem elektrischen Ofen zuzuführenden Schmelzmaterials in ökonomischer Beziehung einen Fortschritt bedeuten würde, u. macht schließlich auf die bedeutende Wärmequelle aufmerksam, die das bei dem Carbidprozeß sich entwickelnde CO darstellt. Auf 1 kg Carbid entwickeln sich 430 g CO, welches bei seiner Verbrennung zu CO₂ 1062 cal. liefert (Chem.-Ztg. 22. 308. 16/4.) MEYER

Albert Sauveur, *Die Mikrostruktur des Stahles und die kurrenten Härtungstheorien* übersetzt von Hanns Freiherrn von Jüptner. (Fortsetzung von S. 1080.) II. Die kurrenten Härtungstheorien. Die beiden Haupttheorien über den Vorgang der Härtung des Stahles nehmen beide an, daß die rasche Abkühlung zur Erhaltung eines speziellen Zustandes wirksam ist, welcher bei Rotglut existiert, bei niedriger Temperatur aber nicht stabil ist. Bei der schnellen Abkühlung sinkt die Temperatur so rasch unter den kritischen Punkt herab, daß die Zustandsänderung nicht Zeit genug hat, einzutreten. Der Kohlenstoff bleibt in einer besonderen Form, dem „Härtungskohlenstoff“ erhalten. Während nun die sogenannte „Kohlenstofftheorie“ dieses Zurückhalten des Kohlenstoffes im Härtungszustande als die unmittelbare Ursache der Härtung betrachtet, hält die „Allotropentheorie“ seine Wirkung für eine indirekte. Nach der letzteren geht das Eisen oberhalb der kritischen Zone in einen festen, harten, mit β bezeichneten allotropen Zustand über, welcher nach schnellem Abkühlen auch bei gewöhnlicher Temperatur erhalten bleibt, während bei langsamerem Erkalten in der kritischen Zone Umwandlung in die gewöhnliche α -Form erfolgt. HOWE versöhnt beide Theorien, indem er die Härtung des Stahles dem Carbide einer allotropen Form des Eisens zuschreibt, welches bei hoher Temperatur existiert (Kohlenstoffallotropentheorie). ARNOLD schließlich leitet die Härtung des Stahles von einem sehr „verdünnten“ (attenuated) und sehr harten Eisencarbide ab. (Subcarbidtheorie.) — Vf. weist nun darauf hin, daß, da wie im Vorhergehenden auseinander gesetzt, der Martensit derjenige Bestandteil ist, welcher dem abgeschreckten Stahle die Härte verleiht, und dieser keinen konstanten C-Gehalt besitzt, der Härtungsbestandteil jedenfalls keine chemische Verb. sein kann, wie ARNOLD glaubt. Man muß vielmehr annehmen, daß der Kohlenstoff des Martensits im Eisen verteilt oder gel. sei. Beim Erwärmen tritt bei jedem kritischen Punkte eine Steigerung des Diffusionsvermögens der Kohle (des Sättigungspunktes der Kohle für Eisen) ein, so daß sie sich durch eine größere Ferritmenge verteilt. Die Frage, ob der Kohlenstoff als solcher oder in irgend einer bestimmten chemischen Verb. mit dem Eisen zur Diffusion gelangt, bleibt jedoch unentschieden. (Forts. folgt.) (Österr. Z. Berg-Hütt. 46. 230—31. 16/4. Trans. Am. Inst. Mining. Eng. Colorado Meeting. Sept. 1896.) MEYER

A. Rümpler, *Peptone in den Rübenzuckerfabriken*. HERZFELD fand vor einigen Jahren in den Saturaionsäften Eiweißstoffe. Vf. vermutete damals sogleich, daß diese mindestens zum Teil Peptone seien, und bewies dies neuerdings durch folgende Unters. Etwa 50 ccm Saft der ersten Saturation wurden mit einigen Tropfen Essigs. versetzt, so daß sie ganz schwach sauer reagierten, und sodann mit 700 ccm A. von 95% unter öfterem Umschütteln acht Tage lang stehen gelassen. Der entstandene bräunliche Nd. wurde abfiltriert, bei mäßiger Temperatur getrocknet und mit möglichst wenig k. destilliertem W. ausgewaschen. Die bräunliche Lsg. wurde mit 10% iger

Schwefels. versetzt und gab mit einer Lsg. von Phosphorwolframsäure eine starke Trübung, welche sich allmählich zu einem flockigen Nd. zusammenballte. Mit Baryt zers., mit W. aufgenommen und mit einer kleinen Menge einer stark verd. Kupfer-sulfatlsg. versetzt, trat schmutzig-(rötlich-)blaue Färbung ein, wodurch die Ggw. von Pepton nachgewiesen war. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand erwies sich als unzersetztes Albuminat. Besonders deutlich trat die Rk. auf Pepton auf, als eine größere Menge Saft nach Zusatz von etwas Essigs. mit 95%igem A. ausgefällt wurde. Das Filtrat war etwas trübe und wurde deshalb nochmals mit absol. A. versetzt und mehrere Tage sich selbst überlassen. Der sich alsdann in reichlicher Menge ausscheidende dichte und flockige Nd. bestand fast ausschließlich aus Pepton. Darnach scheinen mit A. die Eiweißstoffe eher zu fallen als die Peptone. — Im Saft der zweiten Saturation wurden ebenfalls Eiweißstoffe und Peptone gefunden. — Bei seinen weiteren Unterss. änderte Vf. sein Verf. in der Weise, daß auf 100 ccm Saft zunächst 100 ccm absol. A. kamen, denen später noch weitere 400 ccm absol. A. und 150 ccm Ä. nachgegeben wurden. Vor dem Zusatz des letzten A. wurde der Saft mit etwas Essigs. neutralisiert. Unter öfterem Umschütteln blieb das Ganze 14 Tage bis 3 Wochen stehen, dann wurde der gebildete Nd. auf dem Filter gesammelt, bei 30–40° von A. und Ä. befreit und mit möglichst wenig destilliertem W. ausgelangt. Pepton geht dabei in Lsg., während Albuminat auf dem Filter verbleibt. Vf. verwandte sodann neben der Biuretreaktion auch noch die MILLON'sche Rk. Als drittes Erkennungsmittel diente die Fällung mit Phosphorwolframsäure. Im Saft aus der Scheidesaturation einer Posenschen Fabrik wurden vorzugsweise Eiweißstoffe und nur Spuren von Pepton gefunden. Im Saft von der Schwefelei wurden keine unzers. Eiweißstoffe mehr gefunden, dafür aber viel Pepton. Desgleichen im Dicksaft. Im Ablauf vom Erstprod. wurde viel Pepton gefunden. Die Fällung mit Phosphorwolframsäure wurde fraktioniert ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß von allen durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen die Peptone ziemlich zuletzt ausfallen, die färbenden Substanzen aber zuerst. (Sonderabdruck aus Dtsch. Zucker-Ind.; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 40. 161–67. 13/4.) HAEFCKE.

P. Petit, *Einige neue Verfahren in der Gärungsindustrie*. Vf. resumiert die in den letzten Jahren veröffentlichten Arbeiten über die Gärung mittels des japanischen Koji (*Aspergillus oryzae*) und des chinesischen Pombi (*Amylomyces Rouxii*). Er kommt zu dem Schluß, daß dieselben für die Gärungsindustrie keine Bedeutung haben, da sie große Verluste an verzuckerungsfähiger Substanz verursachen, und daher die Ausbeute an Alkohol geringer ist als bei dem üblichen Verf. (Mon. scient. [4] 12. I. 244–48. April.) MUEBLERT.

Wilhelm Windisch, *Über die Bildung und den Verbleib des Furfurols, sowie dessen Bedeutung im Brauereibetriebe*. Vf. prüft die Destillate auf Furfurol in der Weise, daß er sie in einem Porzellanschälchen mit 3 Tropfen reinem Anilin u. einem Tropfen reiner Salzs. versetzt, umrührt, so daß sich die Anilintröpfchen wieder in der Mitte des Schälchens ansammeln und läßt dann auf diese wieder einen Tropfen Salzs. fallen. Bei Ggw. von Furfurol entsteht dann eine deutliche Rötung. Die Anilintröpfchen, die nicht in Lsg. gehen, färben sich ebenfalls prachtvoll rot. So läßt sich Furfurol in einer Verd. von 1:100000 noch sehr scharf nachweisen; auch eine 2 millionenfache Verd. giebt noch eine deutliche, wenn auch ganz schwache Rk. — Das Bier destillierte Vf. so, daß 200 ccm davon mit 10 ccm W. versetzt und daraus 8 Fraktionen à 25 ccm abdestilliert werden. Die ersten Fraktionen waren stets frei von Furfurol; dagegen trat dieses erst in den letzten Fraktionen, bzw. der allerletzten auf. Will man ein Bier oder eine Würze auf Furfurolgehalt prüfen, so muß man jedoch die ersten 5–10–20 ccm Destillate zur Prüfung anwenden, denn das

Furfurol ist mit Wasserdämpfen sehr flüchtig und befindet sich stets in den ersten Fraktionen, wenn es anwesend ist. Destilliert man das Bier weiter, so entsteht infolge des Kochens u. der Konzentration Furfurol, das sich in den letzten Fraktionen nachweisen läßt (crf. HEIM, S. 1082).

21 verschiedene Biere, nach diesem Verf. geprüft, enthielten kein Furfurol. Dagegen unterscheiden sich aber die verschiedenen Biere in ihrer Fähigkeit, bei weiterem Destillieren Furfurol zu bilden. Die Stärke der Rk. hängt voraussichtlich u. a. auch mit dem Maischprozeß zusammen; ferner ist die Art des Kochens von Einfluß. Destilliert man auf dem Drahtnetz, so bildet sich Furfurol gern; auf einer 7 mm dicken Asbestpappe wird die B. von Furfurol verzögert. Selbst das saure Berliner Weißbier gab in letzterem Falle kein Furfurol. Vf. kommt daher zu dem Schlusse, daß überhaupt kein Bier freies Furfurol enthält u. solches auch gar nicht enthalten kann.

Beim Maischekochen wird Furfurol gebildet, u. zwar um so mehr, je länger gekocht wird, und je saurer die Maische ist. Der Dekoktionsprozeß begünstigt die Furfurolbildung wesentlich mehr, als das Infusionsverf. Das Furfurol der Würze wird beim Hopfenkochen nicht verjagt; es bildet sich beim Würzekochen neu. Die Hefe zerstörte das den Versuchsfll. zugesetzte Furfurol während der Gärung, sie nahm es sogar ohne gleichzeitige Gärung aus rein was. Lsg. auf. Ob sie es dabei assimiliert, soll noch unters. werden. Diese Beobachtung u. die Abwesenheit des Furfurols im Biere beweisen, daß das Furfurol kein Prod. der Gärung ist. Beim Pasteurisieren bildeten sich je nach der Herkunft des Bieres u. der Art des Erhitzens verschiedene Mengen von Furfurol (crf. HEIM, l. c.). (Wechschr. Brauerei 15. 189 bis 191. 15/4.)

PROSKAUER.

C. G. Matthews und G. H. Woolcott, *Über die Phosphorsäure in Gerste und Malz*. Die Phosphate des Kaliums, Magnesiums und Calciums sind für den Hefeorganismus notwendig und dies wahrscheinlich im Verhältnis 74:49:6. Die Gerste enthält alle diese Substanzen, ein Teil geht in der Weiche verloren, diese Menge wechselt mit der Härte des Weichwassers. Die Malzasche differiert nicht wesentlich von der Gerstenasche der Menge nach; beide unterscheiden sich von einander insofern, als während des Mälzungsprozesses unl. Phosphate in l. Phosphate übergeführt werden, eine Wirkung, die nach PRIOR den gebildeten org. SS. zukommt. In der Würze fanden die Vff., nach vorhergehender Bestimmung der SS. des Malzes u. der Phosphors., wobei die verschiedenen Verf. experimentell verglichen wurden, den Kalkgehalt geringer, den Magnesiumgehalt höher, als im Kaltwasserauszuge des Malzes; sie können jedoch nicht sagen, wie sich CaO u. MgO verhalten, wenn die Phosphors. steigt oder fällt. Es scheint, als ob Magnesiumphosphat in Lsg. bleibt, während CaSO₄ unl. wird, das sich wahrscheinlich mit den Eiweißstoffen verbindet.

Die biologische Prüfung des Malzes kann wohl von Wert sein, denn da hoher Säuregehalt des Malzes hauptsächlich auf die l. Phosphate zurückzuführen ist, so bilden die daraus erzielten Würzen naturgemäß ein besseres Substrat für Bakterien, als Würzen, die weniger l. Phosphors. enthalten. Es ist wahrscheinlich, daß in Gerste u. Malz die Orthophosphate des K, Ca u. Mg vorhanden sind. — Im Malz fanden sich nach PRIOR's Verf. Milchs. u. Butters., die wahrscheinlich als Salze zugegen sind.

FERNBACH (Ann. de la Brasserie et de la Dist. 1898. 1. 105) fügt dieser Arbeit die Bemerkung hinzu, daß die Angabe der Vff., wonach im Malz ganz schwache Spuren von org. SS. enthalten sind, die man mit Mineralsalze nicht lösenden Extraktionsmitteln isolieren kann, nicht den Schluß ergibt, daß diese freien SS. sich in der aus diesem Malz bereiteten Würze wiederfinden. Es gibt im Malz sekundäre und tertiäre Phosphate, die von allen org. SS. unter B. primärer Phosphate und der entsprechenden Salze zerlegt werden. Wenn daher die Würze aus dem Malze eine

kleine Menge freier S. aufnimmt, so hört diese S. auf, im selben Augenblick frei zu sein, wo sie mit den neutralen Phosphaten der Würze zusammentrifft. (J. of the feder. Inst. of Brewing 4. 6; Wehrschr. Brauerei 15. 191—193. 15/4. Ref. WINDISCH.)

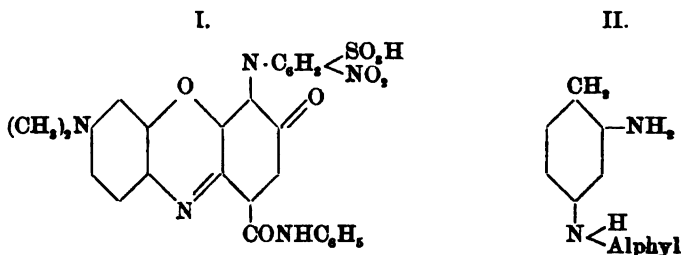
PROSKAUER.

E. Ehrmann und E. Suais, *Fortschritte der Farbenindustrie in den Jahren 1896 und 1897*. I. Derivate des Di- und Triphenylmethans. **ZIMMER & Co.** (DRP. 90848) erhalten Rosanilin durch Erhitzen von p-Amidobenzylalkohol mit Anilin bei Ggw. von Nitrobenzol und FeCl_3 . Das Anhydrid des p-Amidobenzylalkohols entsteht nach **KALLE** (DRP. 95184) durch Umlagerung des Anhydroformaldehydanilins mit konz. Salzs. Mit HCl -Anilin erhitzt, geht es glatt in Diamidodiphenylmethan über. Bei Einw. von CH_3O auf Phenylhydroxylamin bildet sich Methylen-diphenylhydroxylamin (**KALLE**, DRP. 87972), welches mit HCl -Anilin erhitzt Leukanilin giebt (DRP. 93699). In der Patentblaulerei gelangte man zu der Erkenntnis, daß die Alkaliechtheit hervorgerufen wird durch eine zum Methankohlenstoff orthogestellte Sulfogruppe (vgl. **SUAIS**, 97. II. 27 und **SANDMEYER** 96. II. 1142). Für die Bereitung derartiger Farbstoffe bestimmt sind der p-Amido-o-sulfobenzaldehyd, erhalten durch Einwirkung von Schwefel in alkalischer Lsg. auf p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure und o-Sulfobenzaldehyd, erhalten durch Einwirkung von Na_2SO_3 auf o-Chlorbenzaldehyd (**GEIGY**, DRP. 86874, 88952), ferner der m-Chlor-o-sulfobenzaldehyd (DRP. 91818) und der Disulfobenzaldehyd (DRP. 91135). Das Eryoglaucin von **GEIGY** wird aus o-Sulfobenzaldehyd und Äthylbenzylanilinsulfos. gewonnen. Die Farbstoffe aus o-Chlorbenzaldehyd zeigen eine nur sehr geringe Alkaliechtheit. Betreffs der neueren Arbeiten von **PRUD'HOMME** und **NÖLTING**, vgl. 97. II. 416 u. 98. I. 58. Die Konstitution des Phthalgrüns wurde aufgeklärt von **HALLER** und **GUYOT** (97. II. 547. 591). Neue Rhodamine wurden dargestellt mittels m-Alkoxyphthals. (**FRIEDRICH**, DRP. 91604) u. mit sulfonierten Alkylamido-m-phenolen (**BAUM**). **MEISTER LUCIUS** u. **BRÜNING** beobachteten, daß sich sym. Dialkylrhodamine und -anisoline sulfonieren lassen (DRP. 94398). Ferner stellten sie Rhodamine, welche die Gruppe $\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ enthalten, dar durch Einw. von POCl_3 und dann von Diäthylamin auf verschiedene Rhodamine. Durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit zwei verschiedenen Aminen erhielt die Badische Anilin- u. Sodafabrik eine Anzahl gemischter Rhodamine. In die Klasse der Rhodamine gehören auch die Farbstoffe, welche **GEIGY** erhielt (DRP. 90487), durch Kondensation von o-Sulfobenzaldehyd mit Dialkyl-m-amidophenol und nachfolgende Oxydation. Durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Diresorcin wird ein Fluoresceïn erhalten, welches Chromlake giebt. Über die Einwirkungsprodd. von NH_3 auf nitrierte Fluoresceïne wurde bereits berichtet (97. I. 549), ebenso über die Arbeit von **NIETZKI** über das Phenolphthaleïn (97. I. 462). Grüne Farbstoffe, offenbar zu den Cöruleïnen gehörend, erhielt die Badische aus Di- und Tetrabromfluoresceïn durch Erhitzen mit Schwefels. und Bors. auf hohe Temperatur. Ähnlich wie Phthalsäureanhydrid läßt sich Saccharin mit Phenolen, Resorcin u. m-Amidophenolen kondensieren. Es entstehen die von **MOUNET** und **KOETSCHER** beschriebenen Sacchareïne (97. II. 521).

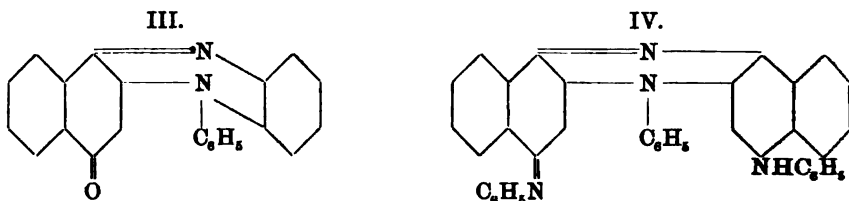
II. Thiazine, Oxazine. p-Amidodimethylanilinthiosulfos. wurde kondensiert mit der Disulfos. des Dinaphtyl-m-phenylendiamins (**DAHL**, DRP. 90275), mit Amidonaphtolsulfos. (1. 2. 6), Nitrosonaphtolsulfos. (1. 2. 6), mit Dinitronaphtolsulfosäure (Naphtolgelb S) und mit der durch Reduktion daraus entstehenden Diimidoverb. (**MEISTER LUCIUS** u. **BRÜNING**, DRP. 94502 u. 95738), und ferner mit Sulfos. des 1,2-Dioxy- und Amidooxynaphtalins. (Badische). Gallanilgrün ist das Nitrierungsprod. von Gallanilindigblau (**DURAND**, DRP. 86415) u. hat nach **SCHULTZ** die Konstitution (I.). Solidgrün (DRP. 79122) wird erhalten durch Einw. von Anilin auf Muscarin. Die Phenocyanine sind die Einwirkungsprod. von Resorcin auf ver-

schiedene Oxazinfarbstoffe. Die Coreine werden erhalten durch Einw. von Dialkyl-amidoazobenzol auf Gallamins. (DRP. 76937 u. 80434).

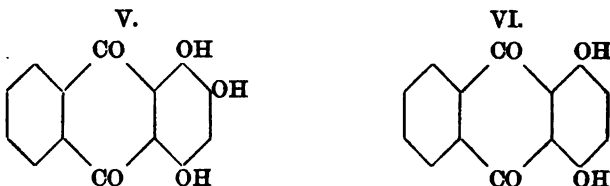
III. Azine, Safranine, Induline. Phenanthrenchinon wurde kondensiert mit 1.2.8-Diamidonaphtol (Badische, DRP. 90212 u. 90213) u. mit o-Amidodiphenylamin (DRP. 79570). Letzter Farbstoff kommt als Flavindulin in den Handel. Durch Einw. von Nitrosodialkylanilinen etc. auf p-Alphylamido-o-amidotoluole (II.) entstehen



die BAYER'schen Rhoduline. Die wissenschaftliche Erforschung der Safranine wurde mit Erfolg wieder aufgenommen von JAUBEERT, FISCHER, HEPP, KEHRMANN, NIETZKI. Ein neues Verf. zur Darst. von Rosindulin fand die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Man erhitzt α -Naphthylamin, salzsaures α -Naphthylamin und o-Nitrodiphenylaminsulfos. bei Ggw. von Chlorzink und sulfoniert. Rosindulin 2G (KALLÉ, DRP. 67196) hat beistehende Formel (III.) und wird erhalten durch Erhitzen seiner Sulfoss. mit W. auf 180°. Walkblau (DRP. 62179) bildet sich bei Zusammenschmelzen von Benzolazo- α -naphthylamin mit α -Naphthylamin und Anilin und nachheriger Sulfonierung des dabei entstehenden Indulins (IV.).



IV. Anthracenderivate. BAYER & Co. fanden (DRP. 89027), daß Polyoxyanthrachinone mit Hydroxylgruppen in Purpurinstellung (V.) bei Reduktion in neutraler oder schwachsaurer Lsg. unter Verlust eines OH in solche mit Chinizarinstellung der Hydroxylgruppen (VI.) übergehen, resp. in deren Leukoverbb. Diese



und auch andere Leukooxyanthrachinone lassen sich mit Anilin kondensieren und geben bei nachheriger Oxydation grünstichigere Farbstoffe. (DRP. 91149. 91149. 93223. 91152. 92997. 93310. 95547. 95625. 92591.) Wie das Purpurin selbst verhalten sich auch seine Kondensationsprodd. mit aromatischen Basen bei der Reduk-

tion. Dinitroanthrachinon mit 70—100%igem SO_2 erhitzt, giebt bei nachheriger Behandlung mit NH_3 ein Blaugrün (Badische, DRP. 94125) und mit phenolartigen Körpern ebenfalls neue Farbstoffe. Dinitroanthrachrysondisulfos. läßt sich durch Elektrolyse oder geeignete Reduktionsmittel in blaue Beizenfarbstoffe überführen. (MEISTER LUCIUS und BRÜNING, DRP. 94397 und 94399.) Mon. scient. [4] 12. I. 249—69. April.) MUHLERT.

Karl Boettinger, *Über das Verhalten von Panzerschuppenfarben gegen einige Öle*. Vf. hat zwei verschiedene Eisenoxydfarben, welche er zur Herstellung gefärbter Dachziegel verwendete, und welche bei annähernd gleicher chemischer Zus. in ihren physikalischen Eigenschaften, sowie in ihrer Streichfähigkeit und Wetterbeständigkeit sich abweichend verhielten, in ihrer Einw. auf verschiedene Öle näher untersucht und gefunden, daß der Grad der Veränderung, welche die Öle nach gewisser Zeit erlitten, bei beiden Farben ein sehr verschiedener war. Diese Veränderungen der Öle wurden durch Bestimmung der üblichen Konstanten — Jodzahl, Verseifungszahl, Aciditätszahl — verfolgt. Allgemeine Schlüsse lassen sich aus dem beigebrachten Materiale nicht ziehen. (Chem.-Ztg. 22. 321—22. 20/4.) MEYER.

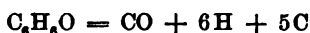
Karl Otto Weber, *Zur Vulkanisation wasserdichter Stoffe*. Die Vulkanisation des Kautschuks geschieht entweder durch Behandlung mit S. bei hoher Temperatur oder durch S_2Cl_2 bei gewöhnlicher Temperatur. Nur das erstere Verf. ist allgemeiner Anwendung fähig, ist aber relativ umständlich, zeitraubend und wegen der großen Apparatur auch kostspielig. Dagegen ist die k. Vulkanisation mittels S_2Cl_2 nur bei dünnen Schichten von Kautschuk anwendbar und bietet in der Fabrikation wasserdichter Stoffe ganz besondere Vorteile dar. Freilich ist zu beachten, daß S_2Cl_2 mit einer Reihe von Körpern, die dem Kautschuk beigemengt werden, chemisch heftig reagiert. Die Rk. von S_2Cl_2 auf Kautschuk verläuft, wie Vf. früher zeigte (DINGL. Pol. J. 265. 363), selbst bei Einw. relativ großer, die praktischen Erfordernisse weit übersteigender Mengen von S_2Cl_2 , durchaus quantitativ. Die Geschwindigkeit der Addition des S_2Cl_2 an den Kautschuk hängt aber wesentlich von dem Verd.-Grad des S_2Cl_2 ab. Fl. S_2Cl_2 , als solches ist nicht verwendbar, da die Kautschukoberfläche momentan in das hornartige, brüchige Chlorosulfid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{Cl}_2$, übergehen würde. Unvollkommene Vulkanisierung erreichte man in Amerika durch Einw. von gasförmigem S_2Cl_2 u. hat daher dies Verf. so gut wie vollständig wieder verlassen. Als Verd.-Mittel dient zur Zeit für Fl. S_2Cl_2 fast allgemein CS_2 , obwohl dieses vielleicht nicht das geeignetste Lösungsmittel ist. Ein brauchbares Lösungsmittel für S_2Cl_2 muß 1. gegen S_2Cl_2 indifferent, 2. ein einheitlicher Körper sein, 3. nicht $<70^\circ$ und nicht $>100^\circ$ sd., u. 4. muß es auch ein Lösungsmittel oder wenigstens ein Quellungsmittel für Kautschuk sein. CS_2 sd. zu niedrig, weshalb bei Anwendung desselben stets Taubildung eintritt. Bzl. u. CCl_4 entsprechen den Anforderungen Vf.'s dagegen weit besser, vor allem CCl_4 , der Kautschuk nur zu quellen, nicht aber wie Bzl. zu l. vermag. Nur wegen des hohen Preises des CCl_4 ist man in Praxis beim Bzl. stehen geblieben. Taubildung wird dabei völlig vermieden und die Kautschukblätter, bezw. -schichten werden bis zu größerer Tiefe und homogener durchvulkanisiert. Bei gleichem %-Gehalt an S_2Cl_2 besitzt die Bzl.-Lsg., wie Vf. eingehend nachweist, eine um 25% intensivere Vulkanisationswirkung als die CS_2 -Lsg.

Bei dekorativ behandelten Kautschukwaren ist die Benzollsg. des S_2Cl_2 aber auch noch deshalb vorzuziehen, weil die schädigende Wirkung von S_2Cl_2 u. W. zugleich — die bei der Taubildung beim Gebrauch der CS_2 -Lsg. des S_2Cl_2 stets eintritt — fällt. Diese Einw. beruht auf der Bildung von HCl , H_2S , S, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und SO_2 und tritt auch ein, wenn dem Kautschuk vor der Kaltvulkanisation feuchte Materialien zugesetzt werden, oder wenn der Kautschuk selbst nicht trocken war. Erhöht wird

diese schädliche Einw. des W., wenn sich kräftige O-Überträger unter den Zusatzmaterialien vorfinden, z. B. Fe_2O_3 , Mn- und Cu-Verbb. Vulkanisationsfehler verursachen auch CaO , K_2CO_3 , Mennige u. Lithopone, die mit S_2Cl_2 in Rk. treten, so daß hier nur bei vorsichtigster Fabrikationsführung gute Resultate zu erzielen sind. Die größten Feinde der Kaltvulkanisation: W., Cu-Verbb. und Superoxyde sind unter allen Umständen fernzuhalten. Als praktische Regel läßt sich endlich sagen, daß sich die leicht h. vulkanisierbaren Kautschuksorten gut für die Kaltvulkanisation eignen, die schwer heiß vulkanisierbaren um so weniger, je schwieriger sie h. vulkanisierbar sind. (DINGL. Pol. J. 308. 44—48. 16/4.)

HEPELMANN.

E. Müller, *Versuche über die Zersetzung von Gasöl, Phenol und Kreosot.* (Fortsetzung von S. 1085.) Verss. mit Phenol. Die Vergasung von reinem Phenol in der früher beschriebenen Weise ergab eine Zers., welche im wesentlichen im Sinne der Gleichung:



vor sich ging; daneben treten auf Äthylen, Methan, Benzol, Teer etc. Vers. I. ergab folgendes Resultat:

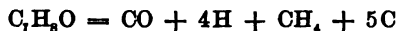
	75 g vergast Phenol lieferten: Gramme	Auf 100 g Phenol berechnet	Theoretisch nach obiger Gleichung	Prozentuale Ausbeute von der theoretischen
Äthylen	0,78	1,02	—	—
Kohlenoxyd	18,67	24,89	29,78	83,5
Wasserstoff	2,56	3,41	6,39	53,4
Methan	3,12	4,16	—	—
Benzol	3,32	4,42	—	—
Kohlenstoff	21,80	29,06	63,83	46,3
Teer etc.	17,70	23,60	—	—
	67,95	90,56	100,00	—

Die Benzolbildung tritt also infolge Sprengung des Phenolmoleküls sehr zurück.

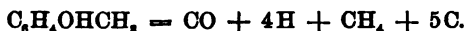
Verss. mit Kreosot. Es wurde ein unter dem Namen *Cresotum album* im Handel vorkommendes Steinkohlenkreosot benutzt. D. 1,038. F. 190—208°. Versuch I. ergab:

	74 g vergast Kreosot lieferten: Gramme	Auf 100 g Kreosot berechnet	Theoretisch	Prozentuale Ausbeute von der theoretischen
Äthylen	0,84	1,13	—	—
Kohlenoxyd	16,26	21,94	25,68	85,27
Wasserstoff	2,00	2,70	4,61	58,07
Methan	6,13	8,25	14,67	56,02
Kohlenstoff	21,00	28,38	55,04	51,05
Benzol	7,80	10,54	—	—
Teer etc.	15,70	21,21	—	—
	69,73	94,15	100,00	—

Der theoretischen Berechnung ist die Gleichung:



zu Grunde gelegt. Die Leuchtkraft des erhaltenen Gases war, entsprechend der Zus., eine sehr geringe. Das Bzl. befindet sich zum größten Teil im abgesetzten Teer, in geringer Menge in den Waschflaschen. Dementsprechend wurde die Leuchtkraft des erhaltenen Gases durch Eliminierung der Waschflaschen während der Vergasung etwas, wenn auch nicht erheblich, verbessert. Bei weiteren Verss., bei denen die Temperatur ein wenig niedriger lag, war der Zerfall des Kresotmoleküls kein so durchgreifender; die Teer- u. mit ihr die Benzolproduktion trat auf Kosten der Gasproduktion in den Vordergrund. 100 g Kresot lieferten bei einem solchen Versuche 17,73 g Benzol. — Das Ergebnis der Kresotvergasung läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: 1. Der Zersetzungsprozeß der Kresole zwischen 700 u. 800° entspricht dem des Phenols bei derselben Temperatur. Die Kresolmoleküle zerfallen zum größten Teil vollständig unter Auflösung in die Gase CO, H, CH₄ und in rußartig abgeschiedenen Kohlenstoff:



2. Die Ggw. einer CH₃-Gruppe im Molekül befördert die Rekonstruktion des Benzolrings nach dem Austritt der CO-Gruppe aus dem Ring der Kresole. Charakteristisch für diesen Prozeß ist die hohe Ausbeute an Bzl., welche selbst wieder von Temperaturunterschieden abhängig zu sein scheint.

3. Durch das im Vergleich zur Phenolvergasung starke Auftreten des Methans in den Gasen wird der Satz von HABER bestätigt, daß endständige kleinere Gruppen abgesprengt werden und Methan liefern. (Schluß folgt.) (J. f. Gasbel. 41. 256—59. 16/4. Karlsruhe.) MEYER.

Richard Kissling, *Die Wirkung des Paraffingehaltes der Leuchterdöle auf deren Leuchtvermögen*. Ein preussischer Ministerialerlaß stellt zur Erwägung, die Kontrolle des Petroleums auch auf die Leuchtkraft zu erstrecken, da eine ungenügende Leuchtkraft oder ein zu hoher E. Schädigungen des Sehvermögens zur Folge haben, sowie unter Umständen die Ursache von Unglücksfällen sein könne. Dieser beabsichtigten Reform der Petroleumprüfung in Deutschland gegenüber präzisiert Vf. seinen ablehnenden Standpunkt wie folgt: 1. Über die relative Feuergefährlichkeit der Leuchtdöle giebt die Flammpunktsbestimmung mittels des amtlichen ABEL'schen Petroleumprobers vollgiltigen Aufschluß. — 2. In seiner Anwendung auf Erdöl-Dochtlampen haften dem zur Ermittlung der Leuchtkraft dienenden photometrischen Verf. wegen der Unmöglichkeit, gleichartige Dochte herzustellen, erhebliche Fehler an. — 3. Bei der Ermittlung der Zus. durch fraktionierte Destillation ist es zur Erzielung genauer Ergebnisse erforderlich, den Destillationskolben nicht der unmittelbaren Einw. der Heizflamme auszusetzen, sondern denselben in einem geeigneten Bade (z. B. Sandbade) zu erhitzen und einen leistungsfähigen, im Verlaufe der Destillation zu ummantelnden Dephlegmator anzuwenden. — 4. Der Gehalt auch der paraffinreichsten, bezw. bei relativ hoher Temperatur schon Paraffinkryst. abscheidenden Leuchterdöle an festen KW.-stoffen ist so gering — besonders im Vergl. zu ihrem Gehalt an fl. schweren (hochad.) KW.-stoffen —, daß von einem Zusammenhange zwischen E. und Leuchtkraft keine Rede sein kann. Die Ermittlung von E. der Leuchtdöle, bezw. der Temperatur, bei der eine Ausscheidung von festen KW.-stoffen beginnt, kann daher ebensowenig über die Leucht- und Brennfähigkeit der ersteren Aufschluß geben, wie ein zu hoher E. Schädigungen des Sehvermögens zur Folge haben oder die Ursache von Unglücksfällen zu werden vermag. (Chem.-Ztg. 22. 223—24. 23./3. Bremen. Lab. Vf.'s) HEFELMANN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Massen, künstliche. **Louis Fritz Albert Magdolf**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse für elektrotechnische Zwecke.* Das Verf. zur Herstellung einer Isoliermasse für elektrotechnische Zwecke besteht darin, daß Schellack, Harz o. dgl. in A. oder einem anderen mit W. mischbaren Lösungsmittel gelöst wird, dieser Lsg. wasserbeständige Füllkörper u. gegebenenfalls Farbstoffe zugemischt werden, und daß dann solange Wasser zugesetzt wird, bis das Bindemittel mit der Füllmasse sich von dem Lösungsmittel trennt, also Ausscheidung erfolgt. Hieran wird der ausgeschiedene Brei getrocknet, pulverisiert und in heißen Formen gepreßt. (Patentbl. 19. 251. DRP. 96170. 6/2. 96.)

W. F. Reid, Fieldside, Addlestone, Surrey und **E. J. V. Carle**, London, *Verfahren zur Darstellung von celluloidartigen Produkten aus Nitrocellulose und Nitroderivaten von Linolein oder Ricinolein.* Nitrocellulose wird mit Ölen, welche nitriertes Ricinusöl (die durch Behandlung der genannten Öle mit Salpeters. entstandenen Produkte) enthalten, vermischt. (Patentbl. 19. 277. DRP. 96365. 28/11. 95.)

Nahrungsmittel. **E. Bouck**, Lübeck, *Druckkessel zum Kochen und Konservieren.* (Patentbl. 19. 197. DRP. 95603. 6/2. 97.)

Emil v. Bühler, Westend-Charlottenburg, *Sterilisierapparat für Milch und andere Flüssigkeiten.* (Patentbl. 19. 197. DRP. 95693. 28/7. 94.)

Ludwig Wurzburg, London, *Luftdichter Verschluss für Konservendbüchsen.* (Patentbl. 19. 198. DRP. 95789. 26/9. 96.)

Aurelio Fernández Jara, Santiago, Chile, *Mit Kolben ausgestattetes Sammelgefäß an Milchsterilisierapparaten.* Der Apparat besteht aus einem Sammelgefäß in Form eines Cylinders, in welchem sich ein Kolben luftdicht bewegt. Das Sammelgefäß ist von einem Kühl- oder Gefrierapparat umgeben, aus dessen Rohrschlängensystem die sterilisierte und gekühlte Milch zugelassen wird, die sodann unter Abschlufs aller Luft nach den Füllkannen gedrückt wird, zum Zweck, die Sahnenabscheidung zu verhindern. (Patentbl. 19. 218. DRP. 96156. 1/12. 95.)

Franz Abels, Crefeld, *Verfahren zur Herstellung von Malakakao.* Die Kakao-masse wird erst nach dem Vermengen mit Malzmehl unter starkem hydraulischen Druck entfettet, um auch das Malzmehl mit Kakaöl zu durchtränken. (Patentbl. 19. 258. DRP. 96318. 9/5. 95.)

Fette, Öle und Seifen. **C. E. Rost & Co.**, Dresden, *Vorrichtung zum Festklemmen und Lösen der Druckplatten an Drückköpfen von Seifenschneidmaschinen.* (Patentbl. 19. 188. DRP. 95788. 23/10. 96.)

Herm. Schmidt, Hamburg, *Apparat zum Abdampfen von Fetten, Ölen, Laugen und dergleichen.* Das Abdampfen erfolgt durch Berieselung tellerförmiger geheizter Scheiben, zwischen welchen Filterapparate eingeschaltet sind, um die sich ausscheidenden Bestandteile, welche den Abdampfprozeß beeinträchtigen, abzutrennen. (Patentbl. 19. 188. DRP. 96002. 22/11. 96.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **Georg Rossmark** und **Heinrich Daut**, Nürnberg, *Acetylenentwickler.* Auch bei diesem Entwickler wird das Wassereinfußventil für den eigentlichen Entwickler (Karbidgehälter) durch die Gasometerglocke direkt beeinflusst. (Patentbl. 19. 189. DRP. 95679. 9/3. 97.)

Emil Borchardt, Berlin, *Schichtungsverfahren für Calciumcarbid in Acetylenentwicklern und Apparat für dieses Verfahren.* Zwischen die einzelnen Calciumcarbid-schichten werden nicht, wie nach Patentschrift 88842 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 882), einfache Zwischenscheiben geschaltet, sondern die Schichten werden so weit auseinander gerückt, daß zwischen ihnen Luftzwischenräume entstehen. Diese Zwischenräume haben die Bestimmung, zwischen die Einsenkung einer Schicht in

das Wasser und das Herandringen des Wasserspiegels an eine weitere Schicht einen bestimmten Zeitzwischenraum zu schalten. (Patentbl. 19. 213. DRP. 95832. 24/9. 96.)

Brinck & Hübner Mannheim, Kohlenstampfmaschine. (Patentbl. 19. 182. DRP. 95868. 9/3. 97.)

Herm. Colberg, Barcelona, Acetylenentwickler. Die herabfallende Carbidmenge wird durch zwangsläufige Verbindung des Carbidbehälterverschlusses mit der Gasometerglocke selbstthätig entsprechend dem Acetylenverbrauch geregelt. Außerdem ist unter der Öffnung des Carbidbehälters ein mit der Gasometerglocke verbundener gelochter Teller angeordnet, welcher bei mangelhafter Wirksamkeit des Carbidbehälterverschlusses das herabfallende Carbid auffängt, aus dem Wasser heraushebt und so die Gasbildung unterbricht. (Patentbl. 19. 231. DRP. 95932. 25/10. 96.)

Franz Fikentscher, Zwickau i. S., Einfüllvorrichtung für Acetylenentwickler. Um bei der Einführung von Calciumcarbid jeden Gasverlust zu vermeiden, sind auf den Drehachsen der den Füllraum schließenden Klappen zwei Scheiben angebracht, deren zusammenstoßende Ränder gegen einander stehende Aussparungen enthalten, so daß stets nur die eine Klappe bei geschlossener Stellung der anderen geöffnet werden kann, indem gegenseitig der Rand der einen Scheibe in die Aussparung der anderen Scheibe eintritt, aber beide Scheiben nicht gleichzeitig gedreht werden können. (Patentbl. 19. 231. DRP. 95990. 12/3. 97.)

Wilhelm Boehm, Berlin, Zündvorrichtung für flüssigen Brennstoff. In der Nähe der Zündstelle des Lampendochtes ist Platinmohr oder -Schwamm derart angeordnet, daß derselbe durch eine besondere Erwärmungsvorrichtung oder beim Verlöschen der Flamme durch die zurückgehaltene Wärme schwach erwärmt wird, wodurch die im Docht enthaltene Flüssigkeit vergast, und das entstehende Gas entzündet wird. (Patentbl. 19. 180. DRP. 96000. 12/11. 96.)

Sidney Mason, Philadelphia, Bunsenbrenner für Gasglühlicht. (Patentbl. 19. 254. DRP. 96084. 6/10. 96.)

Oscar Münsterberg, Berlin, Sicherheitsvorrichtung für Acetylenentwickler. (Patentbl. 19. 275. DRP. 96232. 3/2. 97.)

Sterling Company Limited, New-York, Verfahren zum Brennen von Gasglühlichtkörpern. Man bringt getrocknete Glühkörper in einen Brennofen, der auf eine möglichst hohe Temperatur erhitzt ist; diese muß stets wesentlich höher als diejenige sein, der der Glühkörper bei späterem Gebrauch ausgesetzt ist. Man schließt dann den Ofen, verbrennt nun komprimiertes Gas in demselben und läßt die sich hierbei mit hoher Spannung entwickelnden, hoch erhitzten Verbrennungsgase kurze Zeit (ca. 3 Minuten) auf die in dem Ofen eingeschlossenen Glühkörper zu dem Zweck einwirken, ein gleichmäßiges Sintern der Glühkörper zu erreichen u. dadurch eine Formveränderung derselben während der späteren Benutzung zu vermeiden. (Patentbl. 19. 254. DRP. 96343. 17/6. 96.)

Gärungsgewerbe. Gabriel Pütz, Hildesheim, Lüstervorrichtung für Bierwürze. (Patentbl. 19. 180. DRP. 95641. 22/8. 96.)

Zucker. C. Pfeiffer, Wendessen, Verfahren zum Entleeren von Diffuseuren und zur Trennung des Wassers von den Schnitzeln. Die Diffuseure werden durch Druckluft entleert, welche im unteren Teil der Diffuseure eingeführt wird, um ein Durchrühren der Füllung durch die Druckluft selbst zu erzielen und eine vorzeitige Trennung des Wassers von den Schnitzeln zu verhüten. Das Wasser wird von den Schnitzeln nach der Entleerung des Diffuseurs auf seinem Wege durch das Ableitungsröhr in der Weise getrennt, daß ein Teil des Rohres siebartig durchlöchert ist, so daß das Wasser abfließt, während die Schnitzel weitergedrückt werden. (Patentbl. 19. 286. DRP. 95944. 21/4. 97.)

Sigismund Lubinski und Richard Krajewski, Mlodscheschiner Zuckerfabrik, Königreich Polen, Einrichtung an Zentrifugen zur getrennten Abführung der verschiedenen Sirups. Oberhalb der Hauptabflußrinne der Zentrifuge ist an deren innerer Wandung eine geneigte, mit besonderer Abflußöffnung versehene Ergänzungsrinne angebracht, durch welche die Ableitung des weißen Abflußsirups nach einem

besonderen Sammelgefäß stattfindet. Die Ablaufstücke beider Rinnen sind mit Öffnungen versehen, welche durch eine in drei Höhenlagen festzustellende Ventilstange derart freigegeben werden können, daß die Ablaufsrupe je nach Bedarf in drei verschiedene Sammelgefäße abfließen. (Patentbl. 19. 224. DRP. 95969. 27/4. 97.)

Johannes Fritsche, Magdeburg, Waschmaschine für Rüben, Kartoffeln u. dgl. An dem inneren Umfang einer als Waschmaschine vorzugsweise für Rüben, Kartoffeln u. dgl. dienenden horizontalen Trommel sind nach einem Schraubengange Wasserkammern dreieckigen Querschnittes angeordnet, welche sich durch geeignete Öffnungen bei der Drehung der Trommel abwechselnd füllen und leeren und dadurch das W. ständig auf das Waschgut hinabgießen. (Patentbl. 19. 244. DRP. 96199. 14/2. 97.)

Holz. Fritz Hasselmann und A. Sonnemann, München, Verfahren zur Imprägnierung von Holz und Torf. Holz und Torf werden zuerst mit einer siedenden Lsg. von Eisenvitriol und schwefelsaurer Thonerde (je 1 Teil Salz auf 30 Tle. Wasser) und sodann mit einer siedenden Lsg. von 1 Teil Chlorcalcium in 50 Teilen Wasser unter Beigabe von Kalkmilch (1:40) behandelt. (Patentbl. 19. 277. DRP. 96385. 29/8. 96.)

Papier. Sebastian Wolf, Triebescheiderhof b. Niederwürzbach, Pfalz, Verfahren zur Herstellung von Löschpapier, Filtrierpapier und weichem Faserfilz. Holzzellstoff oder andere Pflanzenstoffe werden in einen Brei verwandelt. Dieser Brei wird gleichmäßig auf ein Sieb ausgebreitet und, ohne abgepreßt zu werden, im Vakuum oder bei gewöhnlichem Luftdruck getrocknet. Wenn man Löschpapier, Filterpapier oder Filterkarton herstellen will, so wird der getrocknete Faserfilz einem starken Druck ausgesetzt, bezw. stark kalandriert. Will man weichen Faserfilz herstellen, so wird der getrocknete Faserfilz schwächer zusammengepreßt, bezw. kalandriert. Das Auflockern von zu trocknenden Faserstoffen erfolgt dadurch, daß man das Trocknen im Vakuum bei erhöhter Temperatur vornimmt. (Patentbl. 19. 218. DRP. 95961. 19/6. 96.)

Sprengstoffe, Sprengen. Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin. Elektrische Zündmaschine mit Energieaufspeicherung an der Antriebsachse. (Patentbl. 19. 186. DRP. 95804. 20/5. 97.)

Alfred Nobels Sterbhus, Bofors, Schweden, Verfahren zur Herstellung von Pressmündstücken u. dgl. mit feinen Löchern. Dieses Verfahren besteht darin, daß man bei der Herstellung der Pressmündstücke oder der anderen Gegenstände, in denen solche Löcher gebildet werden sollen, feine Fäden von Platin oder von einem anderen genügend schwer schmelzbaren Metall, bezw. einer Metalllegierung und von dem Querschnitt der beabsichtigten Löcher an der Stelle der Platte, wo man die Löcher wünscht, in gerader Lage und in der beabsichtigten Richtung einschmilzt oder einbettet. Das Material der Pressmündstücke kann beispielsweise Glas, Steingut, Porzellan, Cement oder ein Metall sein. Die in das Material auf irgend eine Weise eingebetteten Fäden werden nun durch irgend eine S., z. B. Königswasser oder geeignete Chemikalien, aufgelöst oder auf andere Weise entfernt. (Patentbl. 19. 223. DRP. 96060. 2/3. 97.)

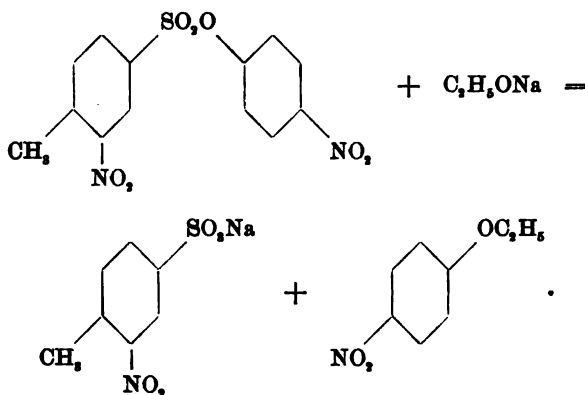
Francis Arlington Halsey und William Chauncey Savage, San Rafael, V. St. A., Rauchloses Pulver. Das Pulver besteht aus 68 Tln. Ammoniumpikrat, 26 Tln. Kaliumbichromat und 7 Tln. Alkalipermanganat oder -hyperwolframat, eventl. mit einem Zusatz von Strontium- oder Bariumnitrat. Das Bichromat und das Permanganat werden jedes für sich in kochendem W. gel. und dann mit dem fein gepulverten Pikrat und eventl. dem Nitrat versetzt u. gut vermischt. Der entstandene Teig wird langsam getrocknet und in die geeignete Form übergeführt. Das Pulver soll gewisse ballistische Vorzüge aufweisen und weniger giftige Eigenschaften besitzen als andere Pikratpulver. (Patentbl. 19. 284. DRP. 96568. 7/10. 96.)

Alarik Liedbeck, Stockholm, Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulose. Zur Herstellung eines möglichst gleichförmigen Prod. nimmt man das Zerkleinern der Cellulose und die Nitrierung gleichzeitig vor. Die Nitrierung erfolgt demgemäß im Holländer, dessen Unterteil mit einem Kühlmantel umgeben ist. (Patentbl. 19. 222. DRP. 96109. 18/6. 97.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Richard Behn, Wiesbaden, Verfahren zur Darstellung von Phenolketonen.** Bei der Herstellung von Phenolketonen aus Phenolen und Säurechlorid mittels Aluminiumchlorids hat sich ein Zusatz von Nitrokohlenwasserstoffen als sehr vorteilhaft erwiesen, indem diese als Lösungsmittel für die bei der FRIEDEL-CRAFT'schen Synthese entstehenden Aluminiumdoppelverbb. dienen.

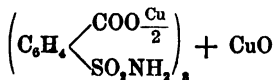
Die nach dieser Methode dargestellten Rohketone besitzen einen hohen Grad von Reinheit, auch sind die Ausbeuten nach diesem Verf. sehr gut. Auf 10 g Thymol wendet man z. B. etwa 50 cem Nitrobenzol an und versetzt diese Lsg. mit einem Überschuss der berechneten Menge von Acetylchlorid und dann allmählich mit 30 g gepulvertem Aluminiumchlorid. Das Thymolmethylketon entsteht dabei in fast quantitativer Ausbeute. (Patentbl. 19. 182. DRP. 95901. 19/5. 97.)

Société chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon, Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von p-Nitrophenetol und Nitrotoluolsulfosäure. Wenn man das nach dem Patent Nr. 91314 erhaltene Dinitroderivat des Phenol-p-toluolsulfosäureesters statt mit wässriger mit alkohol. Alkalialkoholatlg. oder mit alkohol. Alkalilsg. zerlegt, so erhält man direkt p-Nitrophenetol u. o-nitrotoluolsulfosaures Alkali, indem neben der Verseifung gleichzeitig eine Esterifizierung erfolgt:



Diese Darstellung des p-Nitrophenetols zeichnet sich durch Billigkeit und Einfachheit aus. An Stelle von Äthylalkohol, bezw. der entsprechenden Alkoholate können die homologen Alkohole oder Alkoholate verwendet werden, wobei man die entsprechenden Äther des Nitrophenols erhält. (Patentbl. 19. 183. DRP. 95 965. 29/12. 95.; Zus.-Pat. zu 91314. 25/12. 95.; vergl. C. 68. I. 1006.)

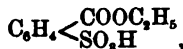
Stafsfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg, Aktien-Gesellschaft, und Rud. Barge, Stafsfurt, Verfahren zur Trennung von Benzoësäuresulfimid von p-Benzoësulfaminsäure. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die p-Sulfaminbenzoës. zu Kupfer eine größere Verwandtschaft besitzt, als die o-Anhydrosulfaminbenzoës. (Benzoësäuresulfimid). Man versetzt hiernach eine neutrale Lsg. beider SS. mit einer etwas größeren Menge eines Kupferoxydsalzes (Kupfervitriol), als sie der vorhandenen p-S. entspricht, wodurch sämtliche p-S. (nebst etwas o-S.) als basisches Kupfersalz der Formel:



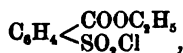
zur Ausscheidung gelangt, während reine o-Anhydrosulfaminbenzoës. in Lsg. bleibt, aus der sie durch Zusatz von Minerals. abgeschieden werden kann. Hierbei empfiehlt es sich, vor der Fällung der Lsg. eine entsprechende Menge Ätznatron zuzusetzen, um das Freiwerden von Minerals. bei der B. des basischen Kupfersalzes zu verhüten.

Man kann auch so verfahren, daß man zunächst die gesamte o- und p-Verb. als Kupfersalze fällt u. das erhaltene Gemisch der Kupfersalze beider SS. mit einer der o-Verb. äquivalenten Menge Ätzalkali- oder Alkalicarbonatlg. zers. (Patentbl. 19. 210. DRP. 96106. 4/5. 97.)

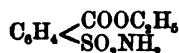
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Saccharin. Ein o-Sulfobenzoësäureester, z. B. der Äthylester:



wird durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid in das entsprechende Sulfochlorid, z. B.:



übergeführt, das dann beim Behandeln mit wässerigem Ammoniak in den von FABELBERG und LIST aus Saccharin (mit alkohol. Salzs.) erhaltenen o-Sulfaminbenzoësäureester:



oder bei Überschufs von Ammoniak direkt in Saccharin übergeht, welches sich beim Ansäuern der Lsg. in reinem Zustande ausscheidet. Vor dem bekannten, auf der Anwendung von o-Sulfobenzoësäure beruhenden Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 473), wobei diese S. mittels Phosphorpentachlorids in das Dichlorid überzuführen ist, bietet das vorliegende die Vorteile, daß es die Anwendung des leichter zu handhabenden Phosphoroxychlorids gestattet, und daß nur eine Hydroxylgruppe durch Chlor zu ersetzen ist, u. weiterhin auch die Umwandlung des Chlorids des Sulfobenzoësäureesters in das Saccharin leichter erfolgt als diejenige des Dichlorids der Sulfobenzoësäure. (Patentbl. 19. 210. DRP. 96125. 3/3. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Codein. Bei der im Patent Nr. 92789 und I. Zusatzpatent Nr. 95644 beschriebenen Methylierung des Morphins mittels Diazomethans, bezw. Nitrosomethylurethans kann statt des freien Morphins auch das Morphinalkali verwendet werden. Dies ist für die Technik insofern von Bedeutung, als man jetzt in wässrigen Lsg. arbeiten kann. (Patentbl. 19. 210. DRP. 96145. 29/4. 97. — II. Zus.-Pat. zu 92789. 9/7. 96; vergl. I. Zus. 95644; C. 98. I. 812.)

Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz, Verfahren zur Darstellung im Kern fluorierter aromatischer Verbindungen. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß Diazochloride direkt in wässriger Lsg. durch Flußs. zers. werden und dabei in die entsprechenden im Kern fluorierten Verbb. übergehen. Die bei allen bisher angewendeten Methoden zur Darst. von Fluorverbb. auftretende stürmische Zers. der betreffenden Diazoverbb. (z. B. der Diazopiperididverbb. nach WALLACH) wird bei dem neuen Verf. durch die starke wässrige Verdünnung dermaßen gemildert, daß selbst bei größeren Mengen die Zers. allmählich u. ruhig verläuft. Nach dem neuen Verf. wurden aus den entsprechenden Amidokohlenwasserstoffen folgende, zum Teil bis jetzt unbekannte Fluorverbb. dargestellt: Fluorbenzol (Öl, Kp. 85°), p-Fluorortho (Öl, Kp. 116°), Fluorpseudocumol (schillernde Blättchen, F. 24°, Kp. 172°), p-Fluorphenetol (gelbliche Fl. von einem an Anis erinnernden Geruch, Kp. 197°), β-Fluornaphthalin (schillernde Blättchen, F. 59°, Kp. 211°) und Di-p-difluordiphenyl (farblose Blättchen, F. 87°). (Patentbl. 19. 210. DRP. 96153. 17/7. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von α,β-Dinitronaphthalin (γ). Das bereits von LIEBERMANN und HAMMERSCHLAG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 333) beschriebene β,α-Dinitronaphthalin läßt sich auch gewinnen, wenn man α-Nitronaphthalin in Lsg. von konz. Schwefelsäure bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur nitriert. (Patentbl. 19. 211. DRP. 96227. 21/4. 97.)

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band I.

Nr. 24.

15. Juni.

Organische Chemie.

C. Matignon, *Darstellung des Natriumcarbids und des Mononatriumacetylen*. (Ann. Chim. Phys. [7] 14. 90—97. Mai. — C. 97. I. 966.) HESSE.

Dioscoride Vitali, *Über die Anwendung von Calciumcarbid zur Darstellung von absolutem Alkohol und zum Nachweis von Wasser in Alkohol, Äther, Chloroform etc.* Wie P. YVON (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1181; C. 98. I. 319), empfiehlt auch Vf. das Calciumcarbid zur Bereitung von absolutem A. Das W. wirkt auf das Calciumcarbid, nicht aber der A. Das durch W. entwickelte Acetylen, sowie die dasselbe begleitenden Verunreinigungen l. sich in A. u. erteilen demselben einen unangenehmen Geruch. Vf. empfiehlt, den A. mit Merkuronitrat zu behandeln, abzufiltrieren u. über trockenem K_2CO_3 zu destillieren, um diesen Geruch zu entfernen. W. in A., Ä., Chlf. etc. entwickelt aus einem Stück Calciumcarbid Acetylen, welches man durch Einleiten in ammoniakalische Silbernitratlösung nachweisen kann. Auf diese Art kann das Calciumcarbid zum Nachweis von W. in jenen Lösungsmitteln benutzt werden. (Boll. Chim. Farm. 37. 257—61. 1/5. [März.] Bologna.) FROMM.

G. Denigès, *Verbindung, welche durch Einwirkung von Quecksilberniträt auf Trimethylcarbinol erhalten wird.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 384—87. 5/5. — C. 98. I. 1017.) HESSE.

E. E. Blaise, *Über die Darstellung und Esterifizierung der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 387—89. — C. 98. I. 885.) FROMM.

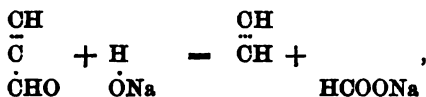
L. Claisen, *Über Acetalbildung bei Aldehyden und bei Ketonen.* Unter Hinweis auf die von E. FISCHER und GIEBE kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3053; 31. 545; C. 98. I. 323. 937) veröffentlichte Methode zur Darstell. von Aldehydacetalen mittels sehr verd. alkoh. Salzs., erinnert Vf. an sein ähnliches Verf. zur Kondensation von Aldehyden mit Phenolen (LIEBIG's Ann. 237. 269; C. 87. 784) und an seine Beobachtung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1005. 2931; C. 96. I. 1099; 97. I. 285), daß aus Aceton und Orthoameisensäureester Dimethylacetal erhältlich ist. Letztere Rk. hat sich jetzt zu einer Methode ausarbeiten lassen, welche die Darst. der Acetale von Aldehyden und Ketonen (Ketonacetale sind wegen ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit schon gegen sehr verd. SS. nach der FISCHER'schen Methode überhaupt nicht zugänglich) unter Erzielung meist vortrefflicher Ausbeuten ermöglicht. Man verwendet an Stelle des freien Orthoameisensäureesters die nach PINNER aus wasserfreier Blaus., AA. u. Salzs. leicht erhältlichen *Formidoäther*; die Chlorhydrate derselben bleiben mit dem Aldehyd oder Keton in alkoh. Lsg. zunächst im Eisschrank, dann bei Zimmertemperatur 4—8 Tage stehen, darauf mischt man reichlich Ä. hinzu, saugt vom Salmiak ab und versetzt das Filtrat, unter gleichzeitiger Zugabe von einigen Tropfen Ammoniak, mit Eiswasser; die ätherische Schicht wird mit K_2CO_3 getrocknet und fraktioniert, wobei es sich bei niedrig sdd. Acetalen empfiehlt, den A. mittels $CaCl_2$ zu entfernen. Über die Ursache der wechselnden Ausbeute an Acetalen aus den einzelnen Aldehyden, hegt Vf. die Vermutung, daß derjenige von zwei Aldehyden immer die größere Menge Acetal liefern wird, welchem die stärkere S.

entspricht. — *Önanthodiäthylacetal*, $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$; wasserhelles Öl von angenehmem Geruch; der Kp. geht bei mehrmaliger Dest., wohl infolge von Alkoholabspeicherung von 200–202° auf ca. 192–195° herunter. — *Acroleindiäthylacetal*, farbloses, in W. unl. Liquidum von erfrischendem Geruch; D. 0,893; $K_{p_{16}}$. 81–82°; $K_{p_{70}}$. 184–186° unter geringer Zers.; bereits von ALSBERG (Jahresber. 1864. 495) und NEWSBURY u. CHAMOT (Amer. Chem. J. 12. 522; C. 91. I. 53) erhalten worden; besitzt wahrscheinlich die Formel $CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. *Crotondiäthylacetal*, $CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Farblose, in W. unl. Fl. von an Umbelliferon erinnerndem Geruch; $K_{p_{14}}$. 73–74°; vgl. NEWSBURY, CALKIN, Amer. Chem. J. 12. 524; C. 91. I. 53. — *Dibrompropiondiäthylacetal*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH(OC_2H_5)_2$, nach dem Verf. des Vf. aus Acroleindibromid von LEVY in guter Ausbeute erhalten worden; acetalähnlich riechendes Öl; D. 1,576; $K_{p_{22}}$. 127–129°; bei der Einw. von alkoh. KOH entsteht zunächst das *Acetal des Monobromacroleins*, $C_2H_5Br \cdot CH(OC_2H_5)_2$, vom Kp. 181–183°, dann das *Acetal des Propargylaldehydes*, $CH \equiv C \cdot CH(OC_2H_5)_2$, vom Kp. 140° (vergl. das folgende Ref.). — *Dibrompropiondimethylacetal*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH(OCH_3)_2$. $K_{p_{15}}$. 108°. — *Furfuroläthylacetal*, $(C_4H_5O) \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Öl; D. 1,0076; Kp. 189–191°; wird von Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur kaum verändert. — *Benzaldehyd* ergab nach der Methode des Vf.'s 142% seines Gewichtes an *Diäthylacetal*, $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, vom Kp. 217–221°. — Das *Diäthyl-* u. *Dimethylacetal des Cuminols* sind flüssig; $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, D. 0,9254, $K_{p_{16}}$. 257–259°; $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)_2$, D. 1,0633, $K_{p_{16}}$. 244–245°. — *m-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Schwachgelbes, etwas dickliches Öl; D. 1,131; $K_{p_{11}}$. 178°. — *m-Nitrobenzaldehyddimethylacetal*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)_2$. D. 1,209; $K_{p_{15}}$. 162–164°. — *Anisaldehyddiäthylacetal*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Farbloses Öl; D. 0,9908; $K_{p_{16}}$. 261–263°; das analoge *Dimethylacetal*, $C_{10}H_{14}O_3$, siedet bei 249–250° u. hat die D. 1,079. — Auch die *Acetale des Piperonalis* sind flüssig; $CH_2 \cdot \overset{O^{\delta+}}{\underset{O^{\delta-}}{C}} \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. D. 1,129; $K_{p_{11}}$. 153–154°; $K_{p_{70}}$. 279 bis 281°. — *Dimethylacetal*, $C_{10}H_{12}O_4$. D. 1,206; $K_{p_{16}}$. 267–269°. — *Acetale des Zimmaldehydes*. Flüssig; riechen schwach zimmartig; reagieren nicht mit Phenylhydrazin. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$, D. 0,981; $K_{p_{12}}$. 140–142°; $K_{p_{70}}$. 264–266°. — *Dimethylacetal*, $C_{11}H_{14}O_3$. D. 1,023; $K_{p_{11}}$. 125–127°. — *Acetale des Monobromzimmtaldehydes*, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CHO$ (nach ZINCKE und HAGEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1815), bilden sich sehr glatt; sind ölig und fast geruchlos; werden von alkoh. KOH in die Acetale des Phenylpropargylaldehyds (s. das folgende Ref.) übergeführt. — *Diäthylacetal*, $C_{11}H_{17}BrO_3$, D. 1,266; $K_{p_{15}}$. 170–171°. — *Dimethylacetal*, $C_{11}H_{17}BrO_3$. D. 1,358; $K_{p_{15}}$. 161–162°. — Beim Erhitzen der Diäthylacetale des Acet-, bezw. Benzaldehydes mit Essigsäureanhydrid auf 150°, bezw. 150–200°, wurden gewonnen: *Acetaldehyddiäthylacetal*, $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2(O \cdot COCH_3)$. (Farbloses Öl; D. 0,941; $K_{p_{16}}$. 125–130°; wird vom W. beim Erhitzen in A. Aldehyd und Essigs. zerlegt.) — *Benzaldehyddiäthylacetal*, $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2(O \cdot COOCH_3)$. Farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl vom Kp. 243–245°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1010–19. 9/5. [18'4] Chem. Inst. d. Univ. Kiel.)

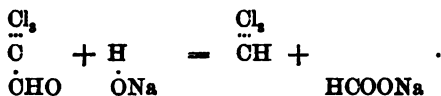
STELZNER

L. Claisen, *Propargylaldehyd und Phenylpropargylaldehyd*. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2933; C. 97. I. 285.) Behandelt man das Acetal des Acroleindibromids (s. voranstehendes Ref.) mit alkoh. KOH, so bildet sich das *Diäthylacetal des Propargylaldehyds*, $CH \equiv C \cdot CH(OC_2H_5)_2$, ein in W. unl., farbloses, zugleich süßlich u. campherartig-riechendes Öl vom Kp. 139–141°; ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. fällt aus der alkoh. Lsg. desselben ein weißes, feinnadliges Ag -Salz, $C_2Ag \equiv C \cdot CH(OC_2H_5)_2$, welches beim Erhitzen nur schwach verpufft. — Das analoge *Dimethylacetal*, $CH \equiv C \cdot CH(OCH_3)_2$, siedet bei 110°. — Durch Erwärmen dieser Acetale mit verd. Schwefelsäure

läßt sich der *Propargylaldehyd*, $\text{CH}:\text{C}\cdot\text{CHO}$, als dünnflüssiges, in W. ll. Liquidum vom Kp. 59—61° gewinnen, das die Schleimhäute noch heftiger angreift, als Acrolein. Mit Anilin vereinigt sich dieser Aldehyd der Acetylenreihe zu einem in h. W. l. Anilid, mit Hydrazin zu einem gelben, schön krystallisierten Hydrazon; aus seiner wss. Lsg. fällt ammoniakal. AgNO_3 einen weissen, ammoniakal. Cu_2Cl_2 einen orange-farbenen Nd. — Aus dem Acetal des β -Bromzimmtaldehydes, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wurde analog das *Diäthylacetal des Phenylpropargylaldehydes*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, (Kp.₁₄ 148°) u. hieraus der *Phenylpropargylaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}:\text{C}\cdot\text{CHO}$, bereitet, ein farbloses, viel durchdringendes, als Zimmtaldehyd riechendes Öl vom Kp.₁₇ 118°, erhalten, das beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck sich unter Abspaltung von CO zers. und nach Unterss. von DRIESSEN sich mit Anilin, Hydrazin, Phenylhydrazin etc., sowie mit Aceton, Acetophenon u. Malons. zu schön krystallisierten Verbb. vereinigt. Mit verdd. wss. Alkalien übergossen, braust der Propargylaldehyd unter Entw. von *Acetylen*, $\text{CH}:\text{CH}$, auf, während ameisens. Salz in Lsg. geht; aus dem Phenylpropargylaldehyd entsteht bei gleicher Behandlung *Phenylacetylen*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}:\text{CH}$. Diese merkwürdige Rk., die durch das Schema:



wiedergegeben wird, entspricht der Einw. der Alkalien auf Chloral:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1021—23. 9/5. [18/4.] Chem. Inst. d. Univ. Kiel.) STELZNER.

L. Claisen, *Über die Einwirkung von alkoholentziehenden Mitteln auf einige Acetale*. Das Acetal des Acetessigesters zerfällt, wie Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1006; C. 96. I. 1099) gezeigt hat, beim Destillieren fast vollständig in A. und Äthoxycrotonsäureester. Diese Rk. tritt bei den Acetalen anderer Ketoverbb. jedoch theils garnicht theils nur in sehr untergeordnetem Mafse auf; sie liefs sich aber durch Anwendung *alkoholentziehender Mittel*, wie Mischungen von P_2O_5 oder organischen Säurechloriden, bezw. Anhydriden mit tertiären Basen (Pyridin, Chinolin) einleiten u. mit guten Ausbeuten durchführen. — α -Äthoxyakrylsäure, $\text{CH}_2:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$, (schöne Krystalle vom F. 62°) wurde in Form ihres Äthylesters, eines farblosen Öles vom Kp. 180°, erhalten, als das *Acetal des Brenztraubensäureesters*, $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, welches bei gewöhnlichem Druck ziemlich unzers. bei 190—191° siedet, mit P_2O_5 u. einem tertiären Amin behandelt wurde. — Die von OTTO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1108; C. 90. I. 992) u. MERZ (Inaug.-Dissert., Erlangen 1889) beschriebene Äthoxyakryls. vom F. 110° ist wahrscheinlich die β -Verb. $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2933; C. 97. I. 285). — Das *Acetal des Acetophenons*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CH}_2$, zerfällt, wenn es rasch destilliert wird, bei 212—216° nur teilweise in A. u. α -Äthoxystyrol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{CH}_2$, ein farbloses Öl vom Kp. 209 bis 211°, das aus dem Acetal in glatter Rk. erhalten wird, wenn man ein Gemisch desselben mit Pyridin u. Acetylchlorid anwendet; von Acetylchlorid allein wird das Acetal unter stürmischem Aufkochen in *Triphenylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, übergeführt. — Beim Kochen des *Acetonacetals*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, mit P_2O_5 u. Chinolin wurde β -Äthoxypropylen, $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{CH}_2$, vom Kp. 59—62°, bei Anwendung des Dimethylacetals analog das β -Methoxypropylen, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OCH}_3):\text{CH}_2$, vom Kp. 38° erhalten. — Die

Umwandlung des gewöhnlichen *Acetals*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, in den *Vinyläthyläther*, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, vom Kp. $35-36^\circ$ gelingt auch bei Anwendung von P_2O_5 + Chinolin nur unvollkommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1019—21. 9/5. [18/4.] Chem. Inst. d. Univ. Kiel.)
STELZNER

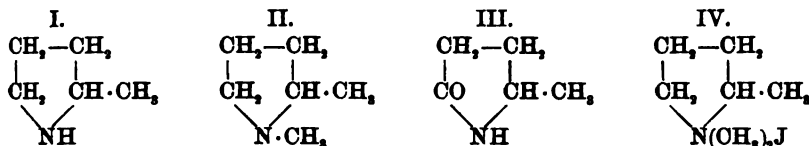
Henri Pottevin, *Über die Verzuckerung der Stärke durch die Amylase aus Malz*. Malzauszug verliert bei $79-80^\circ$ schon nach 15—20 Minuten sein diastatisches Vermögen, ohne die Fähigkeit, Stärke in Dextrin zu verwandeln, einzubüßen. Durch Vers. mit solchen teils erhitzten, teils nicht erhitzten Malzauszügen kommt Vf. zu den folgenden Resultaten: Die Umwandlung der Stärke in Maltose verläuft in zwei Phasen. Die Stärke verwandelt sich zuerst in Dextrin und das letztere später in Maltose. Die verschiedenen Dextrine sind nur als verschiedene physikalische Zustände derselben Substanz zu unterscheiden. Die Gelatinierung verringert die natürlichen Unterschiede der verschiedenen Teile der Stärkekörner, bringt sie aber nicht zum völligen Verschwinden. Die dichteren Teile der Körner geben eine Stärke, welche schwerer in Dextrin, und ein Dextrin, welches schwerer in Maltose überszuführen ist (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1218—21. 25/4.)
FROMM.

T. Gigli, *Über eine Reaktion der Harnsäure und eine volumetrische Bestimmungsmethode derselben. (Vorläufige Mitteilung.)* Wird Molybdänlag. wie sie als Reagens auf Phosphors. gebraucht wird, mit Harn versetzt, so hat der entstehende Phosphatid. eine schmutziggrüne Farbe, derselbe l. sich, wenn man die Fl. mit Alkali übersättigt, mit blauer Farbe auf. Die Blaufärbung rührt her von einer durch die Ggw. der Harns. verursachten Reduktion zu Molybdänoxyd. Harnstoff giebt diese Rk. nicht. Vf. schlägt vor, dieselbe zu einer titrimetrischen Bestimmung der Harnsäure zu verwenden in der Weise, daß man nach der Fällung des Niederschlages mit Ammoniummolybdatlag. unter Zusatz von 10 ccm n-Schwefelsäure, zur Neutralisation und Lsg. 10 ccm N.-NaOH zugeibt und dann die blaue Lsg. mit $\frac{1}{100}$ n-Permanganat unter Schütteln titriert, bis die Färbung durch grün und gelb in rotgelb übergegangen ist. (Chem.-Ztg. 21. 330—31. 27/4. Pavia.)
MEYER.

Gottfried Fenner u. Julius Tafel, *Über 2-Methylpyrrolidin*. Das von TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 249; C. 87. 459) zuerst durch Reduktion des inneren Anhydrids der γ -Amidovalerians., $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, mittels Amylalkohol. u. Na erhaltene 2-Methylpyrrolidin (I.), wurde später durch NEUGEBAUER u. TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1865; C. 89. II. 455) weiter untersucht. — Das N-Methylderivat dieser Verb. (II.) liegt, nach einer Feststellung von MERLING (LIEBIG'S ANN. 264. 312; C. 91. II. 704), in der von A. W. v. HOFMANN aus Dimethylpiperidin erhaltenen u. für Methylpiperidin angesehenen Base vor; das N- α -Dimethylpyrrolidin ist ferner von LADENBURG, MUGDAN u. BRZOSTOWICZ (LIEBIG'S ANN. 279. 351; C. 94. II. 477), sowie kürzlich von HIELSCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 279; C. 98. I. 713) näher untersucht worden. Zur Eliminierung der in den Angaben der verschiedenen Forscher vorhandenen Widersprüche, haben Vf. die in Rede stehenden Verb. nochmals dargestellt, speziell unter Berücksichtigung der Möglichkeit, daß die mit käuflichem Amylalkohol gewonnenen Präparate durch isomere Piperidinbasen verunreinigt waren, da, wie BAMBERGER und EINHORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 224; C. 97. I. 47) nachgewiesen haben, der Amylalkohol des Handels Pyridin u. ähnliche Basen enthalten pflegt. — Die Reduktion des 2-Methylpyrrolidons (III.) wurde mit 5 Tln. Na in der sd. Lsg. von völlig reinem Amylalkohol ausgeführt; das erhaltene 2-Methylpyrrolidin besaß die D 20 . 0,84 u. den Kp $_{744}$. $95,5-96,5^\circ$.

Chlorhydrat. Nadeln aus A. + Ä.; ungemein zerfließlich; schm. auf dem Wasserbad u. diasociiert hierbei teilweise. — Neutrales Oxalat. Erweicht gegen 165° , schmilzt bei $178-179^\circ$ unter schwacher Gasentw.; riecht schon bei 100° stark nach Base.

Pt-Salz, $(C_6H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln aus wenig W., zers. beim Erhitzen, langsam angewärmt schon bei 173° , rasch erhitzt erst bei $206-207^\circ$. — Au-Salz, $C_6H_{11}N \cdot HAuCl_4$. Gelbe Krystalle aus W.; F. $158-161^\circ$; ll. in k. A., h. W. — Bei der Einw. von CH_3J auf die methylalkoh. Lsg. des 2-Methylpyrrolidins bildeten sich das Jodhydrat dieser Base und *1,1,3-Trimethylpyrrolidinammoniumjodid* (IV.); durch



AgCl erhielt man hieraus das Chlorid, von welchem folgende Salze dargestellt wurden: Pt-Salz, $(C_6H_{11}N \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Oktaëdrische, orangerote Kryställchen, die sich von 240° ab dunkel färben u. bei 255° unter heftiger Gasentw. schm.; Löslichkeit in $\frac{1}{10}$ N.-Salzs.: bei 20° in 30 Tln., in der Wärme in 6 Tln. — Au-Salz, $C_6H_{11}NCl \cdot AuCl_3$. Schwefelgelbe Nadeln aus verd. Salzs.; schwärzt sich, rasch erhitzt, bei $284-285^\circ$ und zers. bei 290° unter lebhafter Gasentw.; l. in 60 Tln. sd., in $800-900$ Tln. $\frac{1}{10}$ N.-Salzs. von gewöhnlicher Temperatur; l. in 260 Tln. A. von 50° ; ll. in k. Aceton; in sd. W. nur halb so leicht l., wie in sd. A. — Zur Darst. des *1,2-Dimethylpyrrolidins* (II.), verfahren die Vff. wie folgt: Methylpiperidinjodmethylat wurde in wss. Lsg. mit Ag_2O behandelt und das J-freie Filtrat im Luftstrom (vgl. MERLING, LIEBIG's Ann. 264. 310; C. 91. II. 704) destilliert. Das hierbei entstehende, sogen. Dimethylpiperidin, $CH_3 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, (Kp.₇₆₀ $116-119^\circ$), wurde zunächst in das Chlorhydrat und dann durch Behandeln mit HCl bei $130-160^\circ$ in sog. Hydrochlordimethylpiperidinchlorhydrat, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$, übergeführt; die durch Alkali aus diesem abgeschiedene freie Base ging beim Erwärmen auf dem Wasserbade in *Dimethylpyrrolidinchlormethylat*, $C_6H_7(CH_3)_2N(CH_3)_2Cl$, über. Diese Substanz krystallisiert in schönen Prismen, wenn man ihre alkoh. Lsg. in einer Ätheratmosphäre verdunsten lässt; sie spaltet bei der Destillation CH_3Cl ab und ergibt 1,2-Dimethylpyrrolidin vom Kp. $96-96,5^\circ$, aus dessen Chlorhydrat beim Erhitzen 2-Methylpyrrolidin (I.) gewonnen wird. — Das von NEUGEBAUER und TAFEL l. c. beschriebene Au-Salz, $(C_6H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot AuCl_3$, gehört nicht, wie seinerzeit angenommen wurde, dem 2-Methylpyrrolidin zu, sondern dem isomeren Piperidin. Näheres über dieses abnorm zusammengesetzte Salz soll noch mitgeteilt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 906—14. 9/5. [30/3.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.)

STELZNER.

V. Thomas, *Chlorierende Einwirkung des Eisenchlorids in der aromatischen Reihe*. Eisenchlorid wirkt auf Benzol und seine Derivate chlorierend ein. Die Rk. beginnt schon bei Zimmertemperatur u. wird beim Kp. des Bzls. lebhaft. Aus Bzl. entstehen so nacheinander *Monochlorbenzol*, *Dichlorbenzol-1,4*, *Trichlorbenzol-1,2,4*, *Tetrachlorbenzol-1,2,4,5*, *Pentachlorbenzol* und *Hexachlorbenzol*. Aus Brombz. erhält man durch Kochen mit Eisenchlorid *p-Chlorbrombenzol*, aus Toluol ein Gemenge von wahrscheinlich allen drei *Monochlortoluolen*. In der Seitenkette wird Toluol nicht chloriert; auf Benzylchlorid wirkt Eisenchlorid wie Aluminiumchlorid, d. h. nicht chlorierend, sondern kondensierend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1211—14. 25/4. Lab. f. angew. Chemie der Faculté des sciences.)

FROMM.

C. Willgerodt, *Über Jodiniumverbindungen, dargestellt durch Einwirkung der Jodidchloride auf metallorganische Quecksilberverbindungen*. Bei der Einw. von Jodidchloriden, $R \cdot J \cdot Cl$, auf Hg-Dialphyle in Ggw. von Wasser werden, neben $HgCl_2$, Jodiniumchloride, $R_2 \cdot J \cdot Cl$, deren $HgCl_2$ -Doppelsalze, $(R_2 \cdot J \cdot Cl)_2 \cdot HgCl_2$, und Alkylquecksilberchloride, $R \cdot Hg \cdot Cl$, erhalten (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 56; C. 97.

I. 384). *Diphenyljodiniumverbindungen*. Chlorid, $(C_6H_5)_2J \cdot Cl$, wird rein erhalten, wenn man gleiche Gewichtsteile $C_6H_5J \cdot Cl_2$ und $Hg(C_6H_5)_2$ im Mörser mit W. fein zerreibt und dann das Gemisch mit mehr W. 12 Stdn. durchrührt; es schmilzt bei 230° . — $[(C_6H_5)_2J \cdot Cl]_2HgCl_2$. Nadeln vom Zersetzungspunkt 203° ; das von HARTMANN u. V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1594; C. 94. II. 280) beschriebene Salz, $(C_6H_5)_2J \cdot Cl, HgCl_2$ (F. $172-175^\circ$ unter Zers.), konnte nicht erhalten werden. — *Phenyl-o-tolyljodiniumverbindungen*. Chlorid, $C_6H_5(CH_2 \cdot C_6H_4)_2J \cdot Cl$, kurze Prismen aus W.; F. $213-214^\circ$. — Pt-Salz, $[C_6H_5(CH_2 \cdot C_6H_4)_2J \cdot Cl]_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln; zers. bei $191-195^\circ$. — $HgCl_2$ -Doppelsalz, $[C_6H_5(CH_2 \cdot C_6H_4)_2J \cdot Cl]_2HgCl_2$; entsteht auch bei der Einw. von $HgCl_2$ auf Phenyl-o-tolyljodiniumchlorid u. aus o-Tolyljodidchlorid und Phenylquecksilberchlorid beim Kochen in Ggw. von W.; Nadeln aus W.; F. $135-137^\circ$. — Dichromat, $[C_6H_5(CH_2 \cdot C_6H_4)_2J \cdot Cl]_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Schuppen; zers. bei $141-143^\circ$. — Jodid, $C_6H_5(CH_2 \cdot C_6H_4)_2J \cdot J$. Durchsichtige Prismen oder Nadeln aus A.; schm. bei 165° unter Zers.; der F. sinkt, infolge geringer J-Abspaltung, beim Umkrystallisieren aus A.; von sd. Eg. wird ein starke J-Abscheidung veranlaßt; beim Kochen mit alkoh. Jodlg. wird ein in dunkelbraunen Prismen vom F. 105° krystallisierendes Perjodid gewonnen. — Nitrat, $C_6H_5(CH_2 \cdot C_6H_4)_2J \cdot NO_3$. Durchsichtige Prismen oder Nadeln; zers. bei $183-185^\circ$ unter starkem Aufschäumen; ll. in W. — Neutrales Sulfat, $[C_6H_5(CH_2 \cdot C_6H_4)_2J]_2SO_4$. Durchsichtige Stäbchen oder Prismen, die sich bei etwa 171° zers. — Das Hydroxyd, $C_6H_5(CH_2 \cdot C_6H_4)_2J \cdot OH$, durch Umsetzung des Chlorides mit Ag_2O bereitet, reagiert stark alkalisch; die anfangs sirupöse M. wird bei längerem Stehen fest u. opak. — *Phenyl-p-tolyljodiniumverbindungen*. Das Hydroxyd ist ein allmählich zu einem Firnis erstarrender Sirup. — Chlorid, $C_6H_5(CH_2 \cdot C_6H_4)_2J \cdot Cl$. Grofse, dicke Prismen; F. 208° . — Pt-Salz, $[C_6H_5(CH_2 \cdot C_6H_4)_2J \cdot Cl]_2PtCl_6$; gelbe Nadeln aus W.; F. $195-198^\circ$ unter Zers. — Das $HgCl_2$ -Doppelsalz krystallisiert aus konz. wss. Lsg. in Schüppchen, aus stark verd. in durchsichtigen kleinen Prismen oder Nadeln; F. $158-159^\circ$. — Dichromat. Gelbe Nadeln, die bei $155-157^\circ$ unter Explosion und Feuererscheinung schm. — Jodid, $C_6H_5(CH_2 \cdot C_6H_4)_2J \cdot J$. Nadeln aus W.; F. 170° unter Zers. — Nitrat. Grofse, durchsichtige Blätter aus wenig W.; F. $138-140^\circ$. — *Phenyl-β-naphthyljodiniumverbindungen*. Hydroxyd. Krystallinische, stark alkalisch reagierende M. — Chlorid, $C_6H_5(C_{10}H_7)_2J \cdot Cl$. Zu Rosetten vereinigte Nadelchen aus A., bezw. kurze, nadelartige Blättchen aus Salzs.; F. 197° . — Pt-Salz, $[C_6H_5(C_{10}H_7)_2J \cdot Cl]_2PtCl_6$. Zers. bei $171-173^\circ$. — Jodid, $C_6H_5(C_{10}H_7)_2J \cdot J$; schm. bei $156-160^\circ$ unter Zers.; färbt sich am Licht gelb. — Auf Äthylquecksilber reagiert Phenyljodidchlorid bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam im Sinne der Gleichung:



Die aus A. erhaltenen Krystalle des Äthylquecksilberchlorids, $C_6H_5 \cdot Hg \cdot Cl$, schmelzen bei $190-193^\circ$ und setzen sich in der Wärme mit Phenyljodidchlorid nach folgendem Schema um:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 915-22. [6/4.] Freiburg in B.)

STELZNER

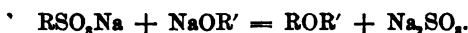
Paul Lipinsky, Über n-Oktylverbindungen. Zur Darst. des n-Oktylbenzols, $C_8H_{17} \cdot C_6H_5$, verwendet man am vorteilhaftesten Brombenzol und n-Oktyljodid, wobei letzteres man sich durch Sättigen von n-Oktylalkohol mit HJ-Gas in der Kältemischung und darauf folgendes Erhitzen der Fl. in Druckflaschen auf 100° bereitet (vgl. v. SCHWEINITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 641; AHRENS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2718). Erwärmt man Oktylbenzol mit Acetylchlorid + $AlCl_3$ ca. 10 Stdn. auf 60° , so wird das Oktylphenylmethyleketon, $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, als hellgelbes, schwach aromatisch riechendes Öl, das unter gewöhnlichem Druck um 300° siedet

erhalten. — Oxim, $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot C(N:OH) \cdot CH_3$. Blättchen aus A.; F. 42—43°. — *Oktylphenylphenylketon*, $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Oktylbenzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$. Gelbbraunes Öl; Kp.₇₆₀. 104—110°. Das wegen der geringen Löslichkeit des Ketons in A. mit nur schlechter Ausbeute erhältliche Oxim, $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot C(N:OH) \cdot C_6H_5$, bildet Blättchen vom F. 106—107°. — Bei der Einw. von Salpeters. der D. 1,48 auf Oktylbenzol entsteht eine Mononitroverb.; die hieraus durch Reduktion mit $Sn + HCl$ dargestellte Amidoverb. oxydierte sich äußerst leicht, ließ sich jedoch diazotieren und mittels alkal. α -Naphtol in *Oktylphenyl-azo- α -naphtol*, $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$, überführen, das aus A. in roten Blättchen krystallisierte. Der analoge β -Naphtolfarbstoff, kleine, gelbe Nadeln (aus A.) vom F. 142°, löste sich in A. mit karmoisinroter Farbe. — *p*-Oktyltoluol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_{17}$, aus 17 g *p*-Bromtoluol, 24 g Oktyljodid u. 7 g Na in dem 2—3 fachen Vol. Ä. erhalten. Farbloses Öl vom Kp. 281—283°; erstarrte in der Kälte u. schm. dann bei 11—12°; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstand *Terephtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2$, beim Schütteln mit rauchender Schwefels. bildete sich eine *p*-Oktyltoluolsulfosäure, $C_8H_{17} \cdot C_6H_4(CH_3)SO_3H$ (kleine, an der Luft zerfließliche, im Vakuum destillierbare Krystalle), von der folgende Salze analysiert wurden: $(C_{15}H_{22}SO_3)_2Ba + H_2O$. Mkr., in W. sl. Nadeln. — $(C_{15}H_{22}SO_3)_2Pb + 4H_2O$. In W. ll. Blättchen. — $(C_{15}H_{22}SO_3)_2Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$. Amorph. — Beim Auflösen des *p*-Oktyltoluols in Salpeters. der D. 1,48 bilden sich nebeneinander: *Mononitro-p-oktyltoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot C_8H_{17}$, F. 19—20°, bezw. gelbes, nicht destillierbares Öl. — *Dinitro-p-oktyltoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C_8H_{17}$. Rotbraunes, dickflüssiges, nicht destillierbares Öl. — Das analog wie das Acetooktylbenzol erhaltene *Oktyltolylmethylketon*, $C_8H_{17} \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, ist eine gelbliche Fl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 938—42. 9/5. [14/4.] Landwirtschaftl. technolog. Institut d. Univ. Breslau.)

STELZNER.

Ch. Moureu, *Über einige Versuche zur Synthese des Esdragols und von Allylverbindungen aus ätherischen Ölen*. Zur Darst. des Esdragols, $C_6H_4(CH_2=CH-CH_2)_2(OCH_3)_2$ wurde Anisol mit Allyljodid in Ggw. von Zinkstaub auf dem Wasserbade erhitzt. Die Rk. verläuft sehr heftig, es gelingt nicht, unter den Einwirkungsprodd. Esdragol nachzuweisen. Auch entsteht bei der Einw. von Allylchlorid, -bromid oder -jodid auf *p*-Jodanisol oder *p*-Bromanisol in Ggw. von Na kein Esdragol. — Einwirkung von Allylchlorid auf Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$. Wird 1 Mol. $AlCl_3$ (frisch bereitet) in 6—8 Mol. Anisol gel. und bei ca. 28° tropfenweise 1 Mol. Allylchlorid unter Evakuieren des App. (vgl. VERLEY, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 906; C. 97. II. 1171) zugesetzt, so findet eine regelmäßige Entw. von HCl statt. Bei der Dest. des Einwirkungsprod. mit Wasserdampf wird eine geringe Menge eines nach Esdragol riechenden Prod. erhalten. Das Esdragol konnte noch nicht isoliert werden. Als Rückstand bleibt im Kolben *Diamisylpropan*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_4OCH_3$, F. 68—69°, giebt bei der Oxydation mit verd. HNO_3 Anissäure.

Direkte Synthese von Phenoläthern. Vf. wollte zur Erreichung seines Zweckes die Einw. der Sulfonverb. $C_6H_4(OCH_3)_2(SO_3Na)_2$ oder der Sulfinverbindung $C_6H_4(OCH_3)_2(SO_2Na)_2$ auf Natriumallylat, $CH_2=CHOH \cdot ONa$, versuchen u. hat erst diese Rk. an einfacheren Verb. studiert. Destilliert man äquimolekulare Mengen eines aromatischen Sulfonats und eines Alkalialkylats im Ölbad bei 350°, so bilden sich *Phenoläther* nach der Gleichung:



So ergibt z. B. ein Gemenge von Natriumphenylsulfonat u. Na-Methylat leicht *Anisol*, Kp. 152—154°, u. Natriumphenylsulfonat u. Na-Äthylat, *Phenethol*, $C_6H_5OC_2H_5$, Kp. 168—171°. Bei höheren Sulfones. ist die Rk. schwieriger. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 399—403. 5/5.)

HESSE.

Amand Valeur, *Über die Chinonoxime*. Vf. bestimmt die Bildungswärme verschiedener Chinonoxime, so des *Nitrosophenols*, F. 121°, des *Thymochinonoxims* oder *Nitrosothymols*, F. 167°, des *Naphtochinonoxims* (α -Nitroso- α -naphtols), F. 184°, des β -*Naphtochinonoxims* (β -Nitroso- α -naphtols), F. 152°, und des β -*Naphtochinonoxims* (α -Nitroso- β -naphtols), F. 107–108°, und findet, daß die Verbrennungswärme der Chinonoxime im Durchschnitt ungefähr um 60 Calorien höher ist, als die der entsprechenden Chinone. Die Nitroprodd. der KW-stoffe, welche den Chinonoximen isomer sind, haben dagegen eine um etwa 20 Calorien höhere Verbrennungswärme als diese. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1205–8. 25/4.) FROMM.

Hugo Kauffmann, *Elektrolytische Reduktion von Aldehyden und Ketonen*. Zur elektrolytischen Reduktion von aromatischen Aldehyden und Ketonen eignet sich besser als die früher benutzte wss. Lsg. der Bisulfitverbb. (Z. f. Elektrochemie 2. 365; C. 96. I. 101) alkoholische Natronlauge. Als Anodenfl. dient verd. Natronlauge. Die Kathode besteht aus einem Bleistreifen, die Anode aus einem Platinblech. Benzaldehyd wird auf diese Weise leicht zu den beiden Hydrobenzoinen, MICHLER's Keton zu dem entsprechenden Benzhydrol, Acetophenon zu Acetophenonpinakon reduziert. In saurer alkoh. Lsg. verlaufen diese Reduktionen viel weniger glatt, als in alkalischer.

Wurden 10 g *Benzil* in 150 ccm A. u. 30 ccm 10%ig. NaOH in einem Thoncylinder bei 2–3 Amp. elektrolysiert, (Anodenfl. verd. Natronlauge) und das Ganze auf 70–80° gehalten, so konnten nach sechsstündiger Elektrolyse zwei Reduktionsprodd. isoliert werden: 1. *Benzoinpinakon* $C_{20}H_{16}O_4$ (Tetraphenylerythrit). (I.) F. ca. 235° unter Zers. Feine Nadeln. Zers. sich bei 235–240° in Benzoin und Hydrobenzoin. Bei der Acetylierung entsteht ein Diacetylderivat unter intramolekularer Wasserabspaltung. Weiße Blättchen aus A. F. 198°. Das Benzoinpinakon entsteht elektrolytisch unter denselben Bedingungen auch aus Benzoin. — 2. Aus den alkoholischen



Mutterlaugeu krystallisiert ferner in derben rhomboëdrisch aussehenden Krystallen ein Körper $C_{20}H_{16}O_4$, F. 175°, wahrscheinlich nach II. konstituiert. Derselbe erfährt beim Erhitzen keine Pinakonspaltung wie I. und giebt ein Monoacetylderivat. F. 198° unter intramolekularer Wasserabspaltung. (Z. f. Elektrochemie 4. 461–64. 20.4. Stuttgart. Lab. für allgem. Chem.) MEYER.

A. Klages u. Paul Allendorff, *Über die Reduktion aromatischer Ketone durch Natrium und Alkohol*. Aromatische oder fettaromatische Ketone erleiden bei der Reduktion mit sd. Amyl- oder (besser) Äthylalkohol keine Hydrierung des Benzolkernes; rein aromatische Ketone werden bei dieser Rk. zu KW-stoffen, dialkylamino-substituierte aromatische und fett-aromatische dagegen zu Carbinolen reduziert. — Man erhält meist vortreffliche Ausbeute, wenn man einen Teil des Ketons in der 10-fachen Menge A. löst und in die sd. Lsg. ein dem des Ketons gleiches Gewicht Na möglichst schnell einträgt; nach Auflösung des Metalles wird die alkoh. Lsg. mit CO_2 gesättigt u. allmählich mit W. versetzt; hierauf wird der A. unter Anwendung eines Aufsatzes abdestilliert, das rückständige Öl ausgeäthert, getrocknet und fraktioniert. — Die neuen Ketone wurden nach der FRIEDEL-CRAFT'schen Methode, doch mit Anwendung von Lg. als Verdünnungsmittel dargestellt. — Zur Überführung von KW-stoffen in hoch bromierte Prodd. wurde das Verf. von GUSTAVSON wie folgt abgeändert: Einige Körnchen Al wurden in einem Kölbchen durch etwas trockene

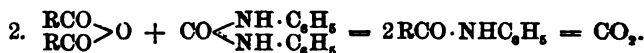
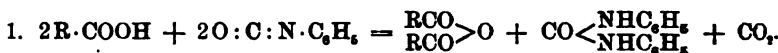
Br in AlBr_3 umgewandelt, wozu in einigen Fällen gelindes Anwärmen erforderlich war; dann wurde eine weitere Menge trockenes Br hinzugefügt, mit Eis gekühlt und in kleinen Portionen der KW-stoff eingetragen; nach Beendigung der HBr-Entw. wurde durch einen Luftstrom das überschüssige Br verjagt und der Rückstand mit Eiswasser zerlegt. — Nach dem beschriebenen Verf. erhielt man aus *Benzophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in nahezu theoretischer Ausbeute *Diphenylmethan*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Kp_{15} . 158°; Kp_{17} . 141°; Kp_{180} . 260—261°; D^{18} . 0,944; $[\eta]_{\text{D}^{18}}$ 1,56957; M. 55,42 gef., 55,37 ber.). — Analog entstand aus *Phenyl-p-tolylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, das *p-Benzyltoluol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (D^{18} . 0,994; Kp. 279—280°). — Bei der Bereitung des *p-Benzoylcumols*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist zur Erzielung einer guten Ausbeute die äther. Lsg. behufs völliger Zers. der Al-Verbb. mit verd. Salzs. wiederholt durchzuschütteln; das Keton, ein farbloses Öl von schwachem Geruch (D_4^{18} . 1,0364; Kp_{10} . 203—204°; Kp_{180} . 334—336° unter geringer Gelbfärbung), lieferte bei der Reduktion in guter Ausbeute *p-Isopropylidiphenylmethan*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (farbloses Öl von schwachem Geruch; D_4^{18} . 1,007; Kp_{18} . 176°; Kp_{180} . 310°). — *Benzoylpseudocumol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (nach CLAUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1881; ELBS, J. pr. Chem. 35. 491; C. 87. 899) besaß die D_4^{18} . 1,0332 und siedete unter 23 mm bei 211°, unter gewöhnlichem Druck bei 328°. — *Benzoylpseudocumol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$. Farbloses, ziemlich dünnflüssiges Öl; D_4^{18} . 1,0151; Kp_{10} . 190—191°; Kp_{180} . 308—312°. — Bei der Reduktion des *Benzoylmesitylens*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (Kp_{17} . 189°) entstand, neben *Mesitylen*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$, das erwartete *Benzylmesitylen*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (F. 36°; Kp_{11} . 183°; Kp_{180} . 300 bis 303°; vgl. LOUISE, Ann. Chim. Phys. [6] 6. 177; C. 86. 197; ELBS, J. pr. Chem. [2] 35. 486; C. 87. 899) nur in mäßiger Ausbeute. — *p-Äthoxybenzophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, aus Phenetol und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ nach GATTERMANN dargestellt; Kp_{40} . 242°. — *p-Äthoxydiphenylmethan*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Farbloses, dünnflüssiges Öl; D^{24} . 1,038; Kp_{11} . 203°; Kp_{17} . 217°; Kp_{180} . 317°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; liefs sich weder durch AlCl_3 , noch durch HJ verseifen. — Aus *Tetramethyldiaminobenzophenon* (MICHLER's Keton), $\text{CO} \cdot [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, entstand das bereits bekannte *Tetramethyldiaminobenzohydrol*, $\text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, vom F. 97°, aus der analogen Tetraäthylverbindung das *Tetraäthyldiaminobenzohydrol*, $\text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$. Farblose Krystalle aus verd. A. + etwas NH_3 ; F. 78°; liefert mit $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ und NaHCO_3 in alkoh. Lsg. eine 11,6% N haltende Substanz vom F. 128—129°.

Ketone vom Typus des Acetophenons liefern bei der Reduktion mit $\text{Na} + \text{A}$, wie eingangs erwähnt, Carbinole; beim *Acetophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, bildet sich auch etwas *Äthylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, u. ein hochsd., sehr dickflüssiges Öl unbekannter Zus. — *Methylphenylcarbinol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$; Kp_{40} . 118°; Kp_{180} . 198°; D^{21} . 1,007. — Benzoat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt; farbloses Öl; D^{18} . 1,1108; Kp_{11} . 189°; bei höherem Druck tritt Spaltung in Benzoës. u. *Styrol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$, ein. — Phenylurethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OCO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, durch gelindes Erwärmen molekularer Mengen des Carbinols und Phenylisocyanat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO}$, erhalten; glänzende Nadeln aus A. + Lg.; F. 94°. — *Tetrabromäthylbenzol*, $\text{C}_6\text{HBr}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; nach dem w. o. beschriebenen Bromierungsverf. dargestellt; Nadeln aus Alkohol; F. 138—139°. — *Acetopseudocumol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$; D_4^{18} . 1,001; Kp_{10} . 137—138°; Kp_{180} . 247—248° (vgl. CLAUS, J. pr. Chem. [2] 41. 509; C. 90. I. 1057). — Oxim, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}(\text{N} \cdot \text{OH})$. Kleine, glänzende Krystalle aus Lg.; F. 85—86°. — *Methylpseudocumylcarbinol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$; F. 41°; D_4^{18} . 0,992; Kp_{18} . 138°; Kp_{18} . 140—141°; Kp_{180} . 252—253° unter geringer Zers.; ll.; geruchlos; leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Acetat, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$; Kp_{18} . 130°; Kp_{180} . 254—257° unter geringer Zers. — Phenylurethan, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Krystalle aus Lg.; F. 108°; ll. in A., Eg. — Das *Chlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ (α -Chloräthyl-

pseudocoumol) entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in den mit Eis gekühlten A. oder beim Zufügen des in CHCl_3 gel. Carbinols zu mit CHCl_3 überschichtetem PCl_5 ; auch durch Erhitzen mit in Eis gesättigter wss. Salzs. auf 100° ist es erhältlich; das nicht völlig reine Chlorid siedete unter 13 mm Druck bei $125-129^\circ$; bei gewöhnlichem Druck destilliert, lieferte es unter HCl-Abspaltung *1,2,4-Trimethyl-5-vinylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Letzteres entsteht auch, wenn man das Acetat mit methylalkoh. KOH erhitzt: sehr dünnflüssiges, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl; Kp_{11} , 97° ; Kp_{760} , $212-214^\circ$; polymerisiert sich beim mehrmaligen Destillieren unter gewöhnlichem Druck zu einem dickflüssigen Öl, das zu Krystallen (aus A. + Lg.) vom F. 118° erstarrt; ein anderes Polymeres (vom F. 163°) bildet sich bei der Einw. von Anilin auf das Chlorid oder beim Erwärmen des Carbinols mit sirupöser Phosphors. — *2,4,5-Trimethylstyrolätdibromid*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, aus dem KW-stoff und Br in CHCl_3 -Lsg. erhalten. Glänzende Nadeln aus Eg.; F. $65-66^\circ$; ll. in A., Ä., Bzl.; schwerer l. in Eg. — *Methylmesitylcarbinol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, 1,4,5 , aus *Acetomesitylen*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, 1,4,5 (D_4^{18} 0,9859) dargestellt; F. 71° ; Kp_{11} , 141° ; Kp_{760} , 248° . — Acetat, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Kp_{11} , $134-135^\circ$; Kp_{760} , 252° . — Phenylurethan, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$, Krystalle aus Lg.; F. 124° . — Das α -Chloräthylmesitylen, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$, wurde beim Einleiten von HCl in den mit Eis gekühlten A. in annähernd reiner Form als farbloses, dünnflüssiges Öl vom Kp_{11} , 126 bis 127° erhalten. Als das Carbinol mit in Eis gesättigter Salzs. auf 120° erhitzt wurde, entstanden *Mesitylen*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, 1,4,5 und *Vinylmesitylen*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Letzterer KW-stoff (Kp , $208-210^\circ$) entsteht auch in kleiner Menge beim Mischen des Carbinols mit P_2O_5 ; dagegen war er aus dem Acetat nicht erhältlich, weil dieses durch Einw. von alkoh. KOH lediglich verseift wird. Ein *polymeres Trimethylvinylbenzol*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11})_x$, bildet sich beim Erwärmen des Chlorides mit Anilin; es kommt aus A. langsam in Krystallen vom F. $62-64^\circ$ heraus; sd. unter geringer Zers. bei 18 mm Druck bei $178-180^\circ$ u. zeigt unter gewöhnlichem Druck den Kp. der monomolekularen Verb., aus welcher es beim Behandeln mit ca. 80% ig. Schwefels. gewonnen werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 998-1010. 9/5. [19/4.] Univ. Lab. Heidelberg.)

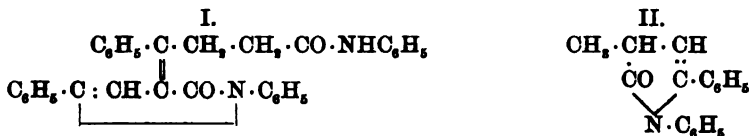
STELZNER.

T. Klobb, *Einwirkung von Anilin und von Phenylcarbimid auf die Ketonensäuren der Reihe* $\text{C}_n\text{H}_{n-10}\text{O}_3$. Nach HALLER wirkt Phenylcarbimid auf SS. je nach der Temperatur verschieden ein, indem entweder die Säureanhydride oder die Säureanilide entstehen:



Vf. überträgt diese Rkk. auf die γ -Ketonss. und erhält nicht nur die Säureanhydride und -anilide, sondern noch dritte Prodd., welche aus den Aniliden durch Abspaltung von W. entstehen. — Bei $90-100^\circ$ reagieren Phenylcarbimid u. *Phenylbutanonensäure-4* (β -Benzoylpropionsäure), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, unter B. von Phenylharnstoff und von *Phenylbutanonensäureanhydrid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO})_2\text{O}$, zähe Fl., all. in Lg., welches durch längeres Kochen mit W. in die S. zurückverwandelt wird. Erhitzt man bei dieser Rk. auf ca. 200° , so entsteht das *Phenylbutanonensäureanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Blättchen aus Bzl., F. 145° , neben einer Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$, F. 195° , gelbe Nadeln aus A., welche das Hauptprod. der Rk. darstellt. Dieselben zwei Prodd. entstehen auch bei der Einw. von Anilin auf Phenylbutanonensäure. Die Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ entsteht auch aus Phenylbutanonensäureanilid durch Acetylchlorid, zeigt bei kryoskopischer Bestimmung das ihr zugeschriebene Molekulargewicht und dürfte nach der Ansicht des Vf.'s vielleicht der

Formel I. entsprechen. — Durch Einw. von Phenylcarbimid auf *Phenylmethylbutanon-säure* (α -Methyl- β -benzoylpropionsäure), $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, entsteht bei ca. 100° das Säureanhydrid, zähe Fl., neben Diphenylharnstoff, bei 200° dagegen



erhält man statt des Anilids der S. ein um H_2O ärmeres Prod., das *1,5-Diphenyl-3-methylpyrrolon* (II.), Prismen, F. 128—130°, all. in A., Eg. u. Bzl., welche durch HCl bei 100° in Anilin und Phenylmethylbutanons. gespalten wird. Erhitzt man Phenylmethylbutanons. mit Anilin, so entsteht neben dem Pyrrolon *Phenylmethylbutanon-säureanilid*, Nadeln aus Benzol, F. 188—190°. (Bull. Soc. Chim. Paris 19. 389 bis 399. 5/5.) FROMM.

A. Bistrzycki und E. Fynn, *Über die Amide zweier substituierter o-Aldehydsäuren*. Die Amide der beiden wichtigsten o-Aldehydsäuren, der Phthalaldehyds., $C_6H_4(CHO) \cdot COOH$, u. der Opians., $(CH_2O)_2C_6H_3(CHO)^2 \cdot COOH^1$, sind noch nicht bekannt, denn das von RACINE (LIEBIG's Ann. 239. 91; C. 87. 853) beschriebene

NH_2 -Derivat der ersteren besitzt wahrscheinlich die Formel $C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow CO-O \\ \searrow CH \cdot NH_2 \end{matrix}$ eines

Exoaminophthalids. — Vff. haben, in der Hoffnung, diese Substanzen zu Kondensationen zwischen den Seitenketten veranlassen zu können, die Amide der Brom- u. Nitroopians. dargestellt; ihre Erwartungen sind jedoch nur teilweise erfüllt worden (vergl. das nachstehende Ref.). — Die bei der Einw. von PCl_5 auf *Bromopiansäure*, $(CH_2O)_2C_6H_3Br^2 \cdot (CHO)^2 \cdot COOH^1$, entstehende Verb. ist nicht, wie TUST (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1997; C. 92. II. 325) angenommen hat, ein Trichlorid, $(CH_2O)_2C_6H_3Br \cdot (CHCl_2) \cdot COCl$, sondern ein *Monochlorid*, das die normale Formel $(CH_2O)_2C_6H_3Br(CHO) \cdot COCl$ haben dürfte, da es mit Methylalkohol den auch aus bromopians. Ag u. CH_3J entstehenden Ester liefert. — Der F. des Bromopiansäureamids, $(CH_2O)_2C_6H_3Br(CHO) \cdot CO \cdot NH_2$, wurde für aus $CHCl_3$ umkrystallisierte Substanz bei 200° beobachtet, während TUST für aus W. umkrystallisiertes Amid 180° angegeben hat. — Von den entsprechenden Derivaten der *Nitroopiansäure*, $(CH_2O)_2C_6H_3(NO_2)(CHO) \cdot COOH$, bildete das Chlorid, $(CH_2O)_2C_6H_3(NO_2)(CHO) \cdot COCl$, schwach gelbe, glänzende Blättchen (aus Bzl.-Lg.) vom F. 137—138°, die in k. $CHCl_3$ und Bzl. ll., in Ä. und Lg. fast unl. waren, während das Amid, $(CH_2O)_2C_6H_3(NO_2)(CHO) \cdot CO \cdot NH_2$, strohgelbe, glänzende Blättchen (aus W.) darstellte, die bei 203° unter Zers. schm. u. sich leicht in h. W. u. Eg., schwieriger in $CHCl_3$ lösten. — Ähnlich wie bei der Phthalaldehyds. (GABRIEL, NEUMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 523; C. 93. I. 832) u. der Opians. (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 532; C. 93. I. 737) verlief die Einwirkung von Hydrazin auch auf die Bromopiansäure: es entstand das *Bromopiazon*, $(CH_2O)_2C_6H_3Br \begin{matrix} \swarrow CO \cdot NH \\ \searrow CH : N \end{matrix}$, verfilzte Nadeln aus A., F. 231—232°; ll. in h. A., Eg.;

lieferte beim kurzen Kochen mit Essigsäureanhydrid das Acetylprod. $C_{10}H_5N_2O_2Br$ ($COCH_3$), Nadeln aus Eg. + W. vom F. 173°. — Das analoge Nitroopiazon ist bereits von V. JACOBSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1423; C. 94. II. 96) beschrieben worden. — Bei der Umsetzung von Brom- und Nitroopiansäureamid mit $NH_2 \cdot OH$ wurden — in durchaus nicht glatter Rk. — Prodd. erhalten, die zwar die Zus. der zu erwartenden Amidoxime hatten, jedoch, da sie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert und nicht in Nitrile übergeführt werden, möglicherweise eine

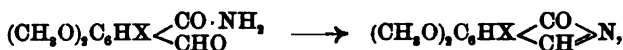
andere Konstitution haben; nebenher entstehen — infolge einer oxydierenden Wirkung des $\text{NH}_2\text{-OH}$ (vgl. BILTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2080; C. 96. II. 837) — um zwei H-Atome ärmere Körper, wahrscheinl. Analoga des Phthalamidoxims von G. MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1498). Die Entstehung dieser Prodd. läßt sich durch das folgende Schema erläutern:



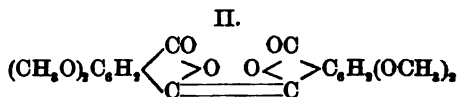
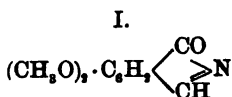
Die aus Bromopiansäureamid beim fünfstündigen Kochen mit salzs. $\text{NH}_2\text{-OH}$ in alkoh. Lsg. vorwiegend entstehende Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BrO}_4$ (swl. Nadeln aus Eg. vom F. 267° unter starker Zers.) giebt beim längeren Kochen mit Essigsäureanhydrid, auch in Ggw. wasserentziehender Mittel, ein swl., aus Eg. in Täfelchen vom F. 242° krystallisierendes Acetylprod., $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{BrO}_4(\text{COCH}_3)$; die durch Oxydation nebenher entstehende Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{BrO}_4$ kam aus verd. A. in zu Büscheln vereinigten Nadeln heraus, die sich nach vorheriger Schwärzung bei 227° zers. u. in h. verd. A. oder Eg. leicht, in W. oder Bzl. nicht lösen. Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert diese Substanz ein Acetylprod., $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{BrO}_4(\text{COCH}_3)$, Tafeln aus Eg. + W.; F. 159°; l. in A.; unl. in Bzl. und Sodalg. — Aus dem Nitroopiansäureamid wurde analog erhalten: Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_6$, gelbe Nadeln aus Eg.; F. 265° unter Zers.; swl.; giebt das Acetylprod. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6(\text{COCH}_3)$, Täfelchen aus Eg. vom F. 246° unter Zersetzung. — Durch Kochen des Bromopiansäureamids mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat eine Kondensation zu dem m-Indolonderivat, $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{C}_6\text{HBr} < \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CH} \end{array} > \text{N}$, zu bewirken, gelang nicht; es bildete sich lediglich das Diacetylprodukt $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}_4(\text{COCH}_3)_2$, Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 150°; ll. in k. Bal., Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 922—29. 9/5. [1893; Dissert. von E. FYNK, Bern.] Techn. Hochschule. Berlin.)

STELZNER.

A. BISTRZYCKI und E. FINK, Über Kondensationsprodukte aus den Amidon zweier o-Aldehydsäuren. Die Überführung des Brom- bez. Nitroopiansäureamids in Derivate des m-Indolons:

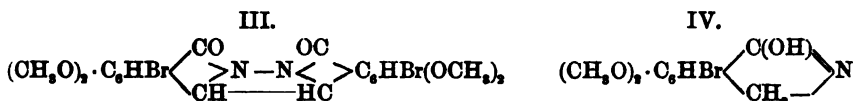


die mittels Essigsäureanhydrid + Na-Acetat nicht gelang (vgl. das voranstehende Ref.), läßt sich durch Erwärmen der Amide mit POCl_3 erreichen; doch sind die erhaltenen Prodd. höchstwahrscheinlich dimolekular. — Übergießt man Bromopiansäureamid, $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{C}_6\text{HBr}(\text{CHO})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, mit der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge POCl_3 , so tritt unter Entw. von Wärme Lsg. ein; man erhitzt gelinde, bis die Farbe der Fl. durch rot und violett in eine permanganatähnliche Nuance übergegangen ist, gießt dann in W. und kocht die ausgeschiedene amorphe M. mit W. und darauf mit Eg. aus; man gewinnt so ein schwach bräunliches, unl., bei 325° noch nicht schm. Pulver von der Zus. $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{BrO}_6)_x$. — Versteht man unter m-Opindolon (I.) das von der Opian-säure derivierende (noch unbekannte) Dimethoxy-m-indolon (vgl. LIEBERMANN, BISTRZYCKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 531; C. 93. I. 737), so wäre die vorliegende

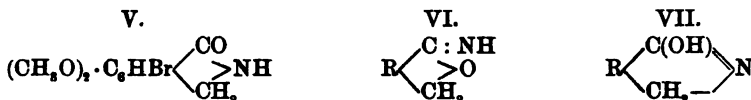


Substanz als Bis-Brom-m-opindolon zu bezeichnen. — Während das Bis-Dimethoxy-m-indolon von LIEBERMANN und BISTRZYCKI wie das Tetramethoxydiphtalyl (II.)

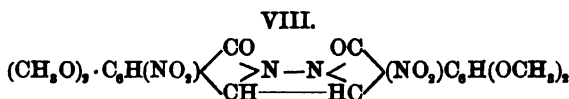
von GOLDSCHMIEDT und EGGER (Monatshefte f. Chemie 12. 61; C. 91. II. 299) mit konz. Schwefels. eine Lsg. giebt, die sich auf Zusatz von wenig Salpeters. königsblau färbt, mithin wohl diesem analog konstituiert ist, färbt sich die tiefrote Lsg. des Bis-Bromopindolons in konz. Schwefels. durch eine Spur HNO₃ gelb; Vf. halten es deshalb für zweckmäßig, das Bis-Brom-m-opindolon etwas abweichend, gemäß III., zu formulieren. — Die Reduktion der behufs Erleichterung der Rk. mit etwas Eg. angefeuchteten Substanz mittels Sn + rauchender Salzs. führte zu 2 Körpern, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in W. getrennt werden: Verb. C₁₀H₁₀N₂Br₂O₂, (*Dihydro-Bis-brom-m-opindolon*). Rhomboëdrische Krystalle aus sehr viel Eg.; schm. noch nicht bei 325°; Lsg. in konz. Schwefels. gelb; nicht basisch. — Verbindung C₁₀H₁₀NBrO₂. Kleine Nadeln aus verd. A., bez. Bal.-Lg.; F. 203°; l. in A., Bzl.; etwas l. in sd. W. Für diesen Körper, der, seinen Eigenschaften nach, monomolekular sein dürfte, nehmen Vf. die Formel IV. an, da die isomere Formel V. durch



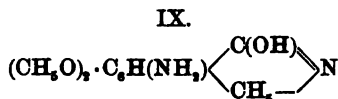
die Unfähigkeit des Körpers ein Nitrosoderivat zu bilden, ausgeschlossen ist. Die Verb. IV. wäre am richtigsten als ein Pseudoimidin zu bezeichnen; da dieser Name jedoch schon von GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2235; C. 87. 1105) für Substanzen vom Typus VI. gebraucht worden ist, so schlagen Vf. für Verbindungen der Formel VII. die Benennung *Isoimidine* vor. Der Körper C₁₀H₁₀NBrO₂ ist demzufolge als *Bromhemiopinisoidimin* zu registrieren. — Acetylprod. C₁₀H₉NBrO₂(COCH₃). Kleine, ll. Nadeln; F. 177—178°.



In analoger Weise bildete sich bei der Einw. von POCl₃ auf *Nitroopiansäureamid*, (OH₂O)₂C₆H(NO₂)(CHO)·CO·NH₂, das der Bromverb. III. ganz ähnliche *Bis-Nitro-m-opindolon* (VIII.); bei der Reduktion mit Sn + HCl entstand das



Aminohemiopinisoidimin (IX.). Kleine Prismen aus verd. A.; F. 223—224° unter Zers.; zwl. in k. W. — Chlorhydrat, C₁₀H₁₁N₂O₂·HCl. Kleine Nadeln aus verd. A.; zers. bei 242°.



Der Nachweis, daß der Bromopiansäure eine der Nitroopiansäure, die nach LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 352)(CH₃O)₂⁵⁶C₆H(NO₂)⁸·(CHO)·COOH⁴ zu schreiben ist, entsprechende Konstitution zukommt, wurde wie folgt geführt: Zu einem Gemisch von 4,14 g KBr, 0,76 g Cu-Sulfat, 1,3 g Schwefels. (D. 1,83), 10 ccm W. und 2,5 g Cu-Spänen, das am Kühler bis zu annähernder Entfärbung gekocht worden war, gab man eine konz. wss. Lsg. von 3,52 g Chlorhydrat des Aminoiso-

imidins IX., erwärmt auf 65–70° und tropfte 0,9 g NaNO₂, gelöst in 8 ccm W., hinzu. Es wurde das Bromhemipinisoimidin IV. erhalten, wodurch bewiesen ist, daß die NO₂-Gruppe und das Br-Atom in den beiden Isoimidinen und mithin auch in den substituierten Opiansäuren den gleichen Platz einnehmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 930–36. 9/5. [1895; Dissert. von EDW. FINK, Bern.] Techn. Hochschule. Berlin.)

STELZNER.

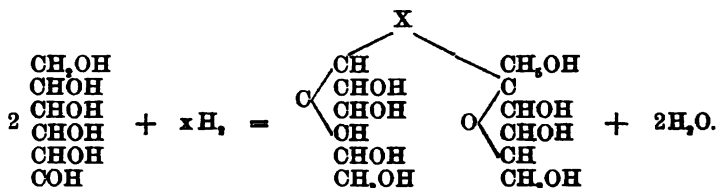
Physiologische Chemie.

J. Flatau und H. Labbé, *Über den Zucker der Orangenschalen*. Eine durch Maceration von frischen Orangenschalen mit A. oder besser mit W. gewonnene Lsg. giebt beim Verdampfen im Vakuum einen gummiartigen Rückstand, welcher mit Phenylhydrazin ein in Nadeln krystallisierendes Hydrazon, gelbe Nadeln, F. 199 bis 200°, liefert. Da der Zucker in neutraler Lsg. mit Bleiacetat einen Nd. bildet und mit fuchsin-schweifiger S. keine Rk. giebt, so schlossen Vf., daß der in den Orangenschalen enthaltene Zucker mit *Mannose* identisch ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 408. 5/5. Fakultät der Wiss., Lab. von FRIEDEL.)

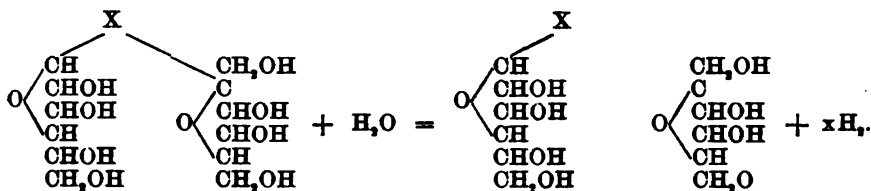
HESSE.

J. Grüss, *Die Rohrzuckerbildung aus Dextrose in der Zelle* (S. 785). Vf. fand durch mikrochemische Unters., daß Embryonen aus eingeweichter Gerste, drei Tage in Dextroselsg. gehalten, in ihren Schildchen Rohrzucker und Stärke bilden, und daß ferner gleiche Embryonen, unter denselben Bedingungen in W. gehalten, bei der Unters. in ihren Schildchen weder Stärke, noch Rohrzucker ergaben. Vf. untersuchte diese Vorgänge eingehend chemisch-quantitativ. 3000 Embryonen wurden drei Tage in W. gezogen; weitere 2000 Embryonen wurden drei Tage in 4%iger Dextroselsg. gezogen; 2000 weitere Embryonen wurden 4–5 Tage in 4%iger Dextroselsg. gezogen. Die Verss. ergaben entsprechend den mikrochemischen Unters., daß der Embryo aus einer Kulturlsg. Dextrose aufnimmt und dieselbe in Rohrzucker überführt. Die mitgeteilten Zahlen zeigen, daß der herauspräparierte Embryo, wenn er sich in W. befindet, etwa 11% Rohrzucker verliert, welche zur Atmung, zum Wachstum, zu Eiweißumsetzungen und zur Stärkebildung verbraucht werden. Letztere tritt schon nach 25 Stunden reichlich im Gewebe ein. Die Stärke entsteht in der Knospenscheide, Wurzelscheide, Calyptra und dem Gewebe am Wurzelgrund. Bald ist das Maximum der Stärkebildung erreicht, worauf die Abnahme der Stärke in dem Maße erfolgt, als das Wachstum vorschreitet. Am 3. Tage der Wasserkultur hat die Stärke überall sichtbar abgenommen, das Schildchen und die Wurzelhauben sind gewöhnlich schon leer. Bei den in Dextroselsg. gezogenen Embryonen erfolgt diese Abnahme der Stärke nicht; am 3. Tage sind die Schildchen mit Stärke dicht vollgepfropft.

Vf. giebt für die Rohrzuckerbildung aus Dextrose folgende Erklärung: Die Dextrose wird von gewissen plasmatischen Elementen aufgenommen und gebunden. Die Bindung wird durch die Aldehydgruppe bewirkt und ist von einer Umlagerung der Atomgruppen begleitet, wobei W. abgespalten wird. Da zwei Dextrose-moleküle gebunden werden, so könnte das plasmatische Element zwei vertretbare Wasserstoff-atome enthalten:



Bei dem zweiten Vorgange wird der Rohrzucker abgespalten, wodurch der ursprüngliche plasmatische Körper wieder hergestellt wird. Dies könnte durch die hydrolytische Einw. eines Enzyms geschehen:



(Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1898. 333—43.)

HAERFCKE.

A. Dastre und N. Floresco, *Über die hepatischen Pigmente der Vertebraten*. Die Farbe der Leber wird aus dem eigenen Pigment und der Farbe des Blutes zusammengesetzt. Um die letztere Färbung zu entfernen, läßt man physiologische Kochsalzlg. durch die Gefäße der Leber strömen. Wird so bereitete Leber der Papaninverdauung unterworfen, so erhält man zwei Farbstoffe, deren einer in W. l. und unl. in Ohlf. ist — *Ferrin* —, deren anderer in W. unl. und l. in Ohlf. ist. — *Cholechrome*. Das Ferrin erhält man auch durch Magenverdauung der Leber oder durch Maceration derselben mit alkal. W.; es ist sehr reich an Eisen, zeigt ein kontinuierliches Spektrum und zersetzt im Gegensatz zum Ferratin augenblicklich Wasserstoffsuperoxyd. Das Cholechrome ist l. in Ohlf. und A., wl. in Ä. und zeigt ein Absorptionsspektrum ohne Bänder. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1221 bis 1223. 25/4.)

FROMM.

John Haldane, *Die Wirkung der in den Nachschwaden vorhandenen und mit denselben vermischten Gasarten auf den menschlichen Organismus und auf die Lichtflamme*. (Forts. und Schlufs zu S. 1139.) (Österr. Z. Berg-Hütt. 46. 243—46. 23/4. und 258—60. 30/4.)

MEYER.

Jacques Loeb, *Physiologische Untersuchungen über Ionenwirkungen. Zweite Mitteilung*. Vf. zeigt in Fortsetzung seiner früheren Verss. (PFLÜGER's Arch. 69. 1.; C. 98. I. 69), daß thatsächlich die organischen SS. nicht wie die anorganischen physiologisch entsprechend ihrer Dissociation wirken. So bewirkt die Milchs. eine ebenso starke Wasseraufnahme des Muskels als die Trichloressigs. und Oxals. In der früheren Unters. hatte Vf. mitgeteilt, daß der Muskel im scheinbaren Gegensatze zur van't Hoff'schen Theorie des osmotischen Druckes bei längerem Verweilen in hyperisotonischen Legg., selbst in einer 2,8%igen Kochsalzlg., aus diesen W. aufnimmt. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich aus dem Umstande, daß der Muskel in hyperisotonischen Kochsalzlgg. eine saure Rk. annimmt, und zwar um so schneller, je konzentrierter die Kochsalzlg. ist. Durch die entstandene S. wird der osmotische Druck des Muskels erhöht.

Aus den erhaltenen Resultaten ergibt sich für die Theorie des Ödems, daß für das Eindringen der Fl. in die Gewebe eine Veränderung des osmotischen Druckes die Ursache ist, und daß als Ursachen der B. von Ödem die Umstände anzusehen sind, welche eine Erhöhung des osmotischen Druckes in den Geweben oder eine Verminderung desselben in Blut und Lymphe veranlassen. Eine solche Erhöhung des osmotischen Druckes im Muskel kann z. B. durch Aufhebung der Blutzirkulation und dadurch bedingten Sauerstoffmangel, welcher die B. von S. hervorruft, geschehen. (PFLÜGER's Arch. 71. 457—76. 4/5. Chicago. Hull Physiological Laboratory of the University.)

SIEGFRIED.

Agrikulturchemie.

Leo Anderlind, *Mitteilung über die Abhängigkeit der Menge des in den wässerigen Niederschlägen enthaltenen Stickstoffes von den Land- und Seewinden.* Vf.'s Mitteilungen stützen sich auf Beobachtungen, welche in neuester Zeit auf der meteorologischen Station zu Guardia bei Tuy in Galicia (Spanien) gemacht wurden. Die mit Nordost-, Nord- u. Nordwestwinden eintreffenden Ndd. enthalten in ihrer Mehrheit NH_3 in verschiedener, aber bestimmbarer Menge. Die ersten durch die bezeichneten Luftströmungen herbeigeführten Ndd. enthalten mehr NH_3 als die folgenden; die nachts fallenden Ndd. mehr, als die über Tag fallenden; die vom atlantischen Ocean aus Süd und Südwest kommenden Ndd. sind die ammoniakärmsten. Nach Nord, Nordost und Nordwest ist Guardia von weiten Landstrecken begrenzt. Die Landwinde sind also ammoniakhaltig, die Seewinde ammoniakarm. (Landw. Ver.-Stat. 50. 159—60.) HAEFCKE

M. Ullmann, *Die Düngung der Gerste mit Superphosphat.* Gerste, insonderheit Sommergerste, hat ein sehr starkes P_2O_5 -Bedürfnis. Zur Zeit wird behauptet, daß die citratl. P_2O_5 im Thomasmehl auch bei der Frühjahrsdüngung das Gleiche leiste, wie die in W. l. P_2O_5 der Superphosphate. Eigene Vers. Vf.'s ergaben, daß bei der Düngung der Gerste zur Erzielung einer reichen Ernte bester Qualität die in W. l. P_2O_5 die citratl. P_2O_5 an Wirksamkeit bei weitem übertraf; es verhielten sich die Wirkungseffekte der wasserl. P_2O_5 des Superphosphats u. der citratl. P_2O_5 des Thomasmehls wie 100:22. Ähnliche, wenn auch nicht gleich günstige Resultate verzeichnete MÄCKER für Gerste mit Superphosphat. (Z. öffentl. Chem. 4. 271—72. 24/3. Hamburg-Horn. Landw. Vers.-Stat.) HEFFELMANN.

Martin Ullmann, *Bericht über Düngungsversuche auf Wiesen und Kleefeldern mit entleimtem Knochenmehl.* Das entleimte Knochenmehl ist ein sehr wertvoller Wiesendünger, und zwar sowohl für sich wie in Verb. mit Kainit. Ist auch der N-Gehalt des entleimten Knochenmehles gering (im Mittel 1—1,5%, geht aber bis 0,6% herab), und zeigt es deshalb keine so energische Wirksamkeit wie gedämpftes Knochenmehl mit 4—5% N, so ist doch der 28—32% Gesamt- P_2O_5 betragende P_2O_5 -Gehalt, wovon 80% citratl. sind, sehr beachtlich. Leguminosen und N-sammelnde Pflanzen bedürfen gerade einer Anreicherung des Bodens mit P_2O_5 und K_2O . — Im Sommer 1898 werden weitere Vers. auf die Nachwirkung des Knochenmehles geprüft, und im Herbst sollen die Wiesendüngungsvers. fortgesetzt werden. (Z. für öffentl. Chem. 4. 272—74. 24/3. Hamburg-Horn. Landw. Vers.-Stat.) HEFFELM.

Adolf Mayer, *Über den Einfluss kleinerer oder größerer Mengen von Wasser auf die Entwicklung einiger Kulturpflanzen.* Vf. teilt die Resultate der von ihm in den letzten Jahren über das Wasserbedürfnis der vier gewöhnlichen Getreidesorten angestellten Vers. mit. Er ließ die betreffenden Pflanzen in WAGNER'schen Töpfen in guter, fruchtbarer Erde wachsen und ließ ansteigend von wenig zu viel sehr verschiedene Mengen von W. (u. zwar in jedem einzelnen Falle gleichviel während der ganzen Vegetationsperiode einwirken). Vf. fand zunächst ganz allgemein die praktische Erfahrung bestätigt, daß in nassen Jahren viel Stroh u. wenig Körner, in trockenen Jahren umgekehrt geerntet wird. Die Vermehrung des Rohfasergehaltes durch die größere Feuchtigkeit wurde festgestellt und als eine Folge der Blütenverkümmung erkannt, die wieder eine Folge der Feuchtigkeit ist. Durch das Fehlen der wachsenden Frucht fehlt der produzierenden Pflanze ein Hauptstimulus, die neuerzogene Substanz in der Form von Stärke niederzulegen oder mit vorhandenen Stickstoffverbindungen zu Eiweiß zu kombinieren. Die Gesamtproduktion an organischer Substanz wächst

im allgemeinen mit zunehmender Feuchtigkeit. Das Optimum des Feuchtigkeitsgehaltes fällt nicht ganz mit einer völligen Sättigung der Wasserkapazität zusammen. Vf. hält dafür, daß Optima von Längenwachstum und Produktion bei einer u. derselben Pflanze dicht bei einander liegen. Durch seine Verss. bestätigte Vf. die Erfahrung der Praxis, daß die in einem sehr feuchten Boden wachsenden Pflanzen später reifen; er ist jedoch nicht der Ansicht, daß dies durch die größere von den Pflanzen zur verdunstende Wassermenge bedingt wird, welche also die Pflanze gewissermaßen in ein kälteres Klima durch die Verdunstungskälte versetzt, sondern daß vielleicht die im feuchten Boden behinderte Wurzelatmung die ganze Entw. verlangsamt. Sehr viel W. macht die Pflanze bleich und begünstigt die Breitenentw. der Blätter, wenigstens der Gramineen. Nach dem Feuchtigkeitsbedürfnis geordnet, folgen die Getreidearten in nachstehender Reihe: Hafer, Weizen, Roggen, Gerste. Das Optimum der Produktion liegt

beim Hafer etwa bei 90%	Wasser (in Prozenten der Wasserkapazität)
„ Weizen „ „ 80%	„ „ „ „ „
„ Roggen „ „ 75%	„ „ „ „ „
bei der Gerste „ „ 62%	„ „ „ „ „

(J. Landw. 46. 167—84. Wageningen. Reichs-Vers.-Stat.)

HAEFCKE.

A. Emmerling, Über Palmkernkuchen und -mehl. Die vorliegende Mon. bildet einen Teil der Unterss. über die Futtermittel des Handels, welche vom Verbande landwirtschaftlicher Versuchstationen im Deutschen Reich 1890 beschlossen wurden. Nach einer Schilderung des Verf. der Palmölgewinnung und seiner Herkunft folgt eine Beschreibung der Palmfrüchte und Kerne und ihrer mkr. Struktur. Es folgt sodann die chemische Zus. der Palmnüsse und der technisch trennbaren Teile des Rohmaterials. Hieran schließt sich die Beschreibung der im Rohmaterial vorkommenden natürlichen Verunreinigungen, fremder Beimengungen etc. u. der technisch ausführbaren Reinigungsmethoden. Je nach der Gewinnung von Palmkernöl hat man zwei Hauptgruppen von Palmkernrückständen zu unterscheiden: 1. Rückstände vom Pressverf., welche die Palmkuchen, das Palmkuchennmehl und das Palmkuchenschrot umfassen. — 2. Rückstände der Palmkerne nach Extraktionsverf. unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff, Gazolin etc. Hierher gehören Palmkernmehl u. Palmkernschrot. Zum Nachweis der Echtheit dienen zunächst die chemischen Eigenschaften: Verhalten der Proteinstoffe des Palmkernkuchens gegen verd. Alkali und S., Säuregrad des Fettes, Jodzahl etc. Das sicherste Mittel zur Prüfung u. Feststellung der Echtheit u. Reinheit von Palmkernkuchen oder -mehl bildet die mkr. Unters., deren Methoden folgendermaßen kurz zusammenzufassen sind: 1. Mkr. Unters. des hellen Endosperms mit der enttetteten, nicht weiter vorbehandelten Probe. — 2. Nachweis der Übereinstimmung der Steinzellen mit denen der Palmkerne, am besten nach entsprechender Vorbehandlung der Probe. — 3. Nachweis der Übereinstimmung der braunen Zellen der Samenhaut. — 4. Nachweis der Abwesenheit von Stärkemehl in den abschlämmbaren feinen Teilchen des Palmkernkuchennmeils. — Es folgen sodann die im Palmkuchen oder -mehl beobachteten fremden Beimengungen natürlichen Ursprungs (vorwiegend Steinschale und Sand), deren Nachweis u. Bestimmung, sowie etwaige Beobachtungen schädlicher Wirkungen und Vorschläge über den noch zulässigen Grad an solchen Verunreinigungen. Als beobachtete Fälschung wird ein Fall aus dem Jahre 1884 mitgeteilt, wo Abfälle der sogen. Steinnufs als Palmkernschrot in den Handel gebracht wurden. Dasselbe bestand aus den Drehspänen von der Verarbeitung der Steinnüsse zu Knöpfen und anderen Drechslerarbeiten. Als fremde Beimengungen wurden sonst beobachtet: Lein, Raps, Senf, Unkrautsamen, Kornrade, Erdnufsmehl, Kokosnufsmehl; in seltenen Fällen als grobe Fälschung.

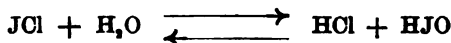
Eine eingehende Behandlung erfährt zum Schluss das wichtige Kapitel der fortschreitenden Veränderungen und Zersetzungen der in Frage stehenden Futtermittel, und zwar zunächst die gemachten Beobachtungen an Palmkernkuchen und -mehlen hinsichtlich der Säureb., der Veränderung der Aciditäten, Jodzahlen etc., etwaige Neigung zur Schimmelb. etc., und alsdann die vom Vf. angestellten Unterss. über die Veränderungen der Palmkuchen und der Palmkernfette bezüglich der Acidität, Jodzahl, Verseifungszahl etc. bei längerem Aufbewahren. (Landw. Ver.-Stat. 50. 5—63. Kiel. Landw. Vers.-Stat.)
HAEFCKE

O. Kellner und S. Andrä, *Versuche über den Einfluss der Verfütterung von Runkelrüben, getrockneten und gesäuerten Schnitzeln auf die Milchproduktion.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1898. 226—41. — C. 98. I. 792.)
HAEFCKE

Analytische Chemie.

K. Farnsteiner, *Über Störungen bei Analysenwagen mit Schalen aus Bergkrystall.* Die betr. Wage besitzt Schalen aus Bergkrystall, die in Metallbügeln hängen und in der Ruhelage von unten durch je einen mit rundem Achatknöpfchen versehenen, mit der Arretiervorrichtung in Verb. stehenden Metallstift gestützt werden. Alle Lager und Schneiden an dem Balken und den Gehängen für die Schalen sind von Achat. Wurden Glaskölbchen etc. auf die linke Schale gesetzt und auf der rechten Schale Gewichte aufgelegt, so schlug der Zeiger plötzlich unverhältnismäßig schnell nach links aus; konstantes Gew. war nicht zu erzielen, so daß die Wägung unterbrochen werden mußte. Dieselben Störungen traten ein, wenn die Bergkrystallschalen mit einem Leinenläppchen, besonders aber mit weichem Leder abgewischt wurden. Der Zeiger gab dann nach Leg. der Arretierung oft einen bis zu 10 mg Übergewicht betragenden Ausschlag nach rechts. Selbst wenn man ein im Wasserbad erhitztes u. dann wie gewöhnlich abgetrocknetes Kölbchen auf den Wagekasten setzte, traten deutliche Störungen ein. Durch Auflegen von Kügelchen aus Holundermark wurde die Ggw. von Reibungselektrizität nachgewiesen. Auch Gewichte aus Bergkrystall sollen zu solchen Störungen Anlaß geben, z. B. nach einem Falle und darauffolgendem Abreiben. (Z. Unters., Nahr. u. Genussm. 1898. 315—16. Mei. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.)
HEFELMANN.

J. J. A. Wijs. *Zur Jod-Additionsmethode.* Vf. hat nachgewiesen, daß in der HÜBL'schen Leg. die unterjodige S. der addierende Körper ist. (Z. angew. Ch. 1898. 291.; C. 98. I. 1066.) Man könnte daher diese S. in wss. Leg. zur Jodadditionsmethode benutzen. Da dieselbe aber sehr zers. ist, wählt man vorteilhafter eine Leg. von Chlorjod JCl, welches durch W. in HCl und HJO zers. wird:



Diese Rk. führt zu einem Gleichgewichtszustande zwischen Bildung und Zersetzung, so daß der Gehalt an Jodsäure annähernd konstant bleibt, wenn man ein Lösungsmittel wählt, welches durch die unterjodige S. nicht oder nur schwer oxydiert wird. Vf. l. 13 g Jod in 1 l 95%ig. Essigs. und leitet dann Cl ein bis zur Bildung von JCl. Eine solche Leg. hält ihren Titre sehr konstant, zeichnet sich durch sehr schnelle Additionsfähigkeit (3—10 Minuten) aus und giebt gut übereinstimmende Resultate, welche meist etwas höher sind, wie die mit der HÜBL'schen Leg. erhaltenen. Die neue Methode wurde an einer größeren Reihe von Ölen geprüft. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 750—52. 25/4. [28/3.] Delft.)
MEYER.

Robert Meyer, Apparat zur Entnahme kleiner Quecksilbermengen bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Der in Fig. 103 abgebildete App. dient als Aufbewahrungs- u. Abfüllapparat, er ermöglicht die Entnahme eines stets gleichmäÙig schweren Quecksilbertropfens. Der als AufbewahrungsgefäÙ dienende Behälter *a* faÙt ca. 250 g Hg. Dabei ist der Stopfen *b* geschlossen, Hahn *c* gedreht, wie in der Figur gezeichnet. Will man Hg entnehmen, so wird Stopfen *b* gedreht, um die Luft einzulassen. Die in Hahn *c* befindliche halbkugelförmige Vertiefung füllt sich mit Hg, wenn sie mit *a* in Verbindung gebracht wird. Durch Drehen des Hahnes um ca. 100° wird der Tropfen Hg durch Rohr *d* entleert. Durch die Rille *e* entweicht bei der Quecksilberentnahme Luft. Geringe Mengen Hg, welche etwa aus der Rille spritzen, werden in *e* aufgefangen. Die Entnahme von Hg ist stets gleichmäÙig. Bei einer Entnahme von ca. 200 g fand ein Verspritzen von ca. 1 g nach *e* statt. Der Apparat (gesetzlich geschützt) wird von ROBERT MUENCKE, Berlin NW. hergestellt. (Chem.-Ztg. 22. 331—32. 27/4.)

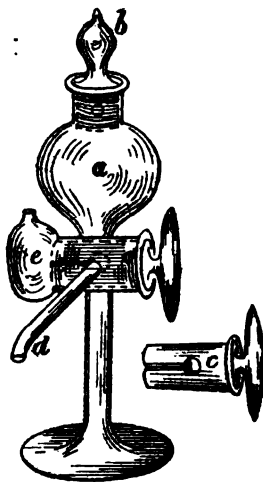


Fig. 103.

HESSE.

G. Meillère, Reagenz zur Bestimmung des Harnstoffs. Der Vf. verwendet zur Bestimmung im Ureometer das sogenannte konz. JAVEL'sche W., eine Fl. die 30 Vol. aktives Cl enthält, die er mit dem gleichen Vol. 10%ig. Natronlg. verd. Hiervon läÙt er 10 ccm auf 10 ccm mit der fünffachen Wassermenge verd. Urin einwirken unter gleichzeitigem Zusatz von 1 ccm Bromkaliumlg. (1:5). Nach HELM fügt man dem Harn noch einen Tropfen Zuckersirup hinzu. Eine Erwärmung ist kaum notwendig und kann nach fünf Minuten abgelesen werden. Es kann auch konz. JAVEL'sches W. ebenso gröÙere Mengen des Bromsalzes zugesetzt werden. (Pharm. Post 31. 191. 24/4. Paris.)

HAEFCKE.

J. E. de Vrij, Chinologische Studien. 13. Empfindlichkeit der Chromatprobe für die Untersuchung von Chininsalzen. Vgl. 97. II. 915. Bei sehr reinen Chininpräparaten, welche wenig Nebenalkaloide enthalten, empfiehlt es sich, mindestens 4 g für die Prüfung zu nehmen. Im übrigen ist die Chromatprobe ebenso empfindlich als die Ammoniakprobe, dabei weniger zeitraubend und umständlich. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 10. 131—32. 7/5.)

MUHLERT.

A. Villiers und Bertault, Milchuntersuchung. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 305—10. 5/4. — C. 98. I. 1151.)

HESSE.

J. Formánek, Über die Bestimmung des Zuckers auf elektrolytischem Wege. Bei der Bestimmung des die FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Zuckers verfährt man genau nach der Vorschrift ALLIEN's bis zur Abscheidung des Cu₂O. Anstatt aber durch Asbest wird durch Papierfilter filtriert, der Nd. mit h. W. ausgewaschen, sodann in HNO₃ gel., mit NH₃ im ÜberschuÙ versetzt, (NH₄)NO₃ zugesetzt, die Cu-Lsg. elektrolysiert, das ausgeschiedene Cu ohne Stromunterbrechung ausgewaschen

und nach Abspülen mit W. u. absol. A. im Trockenschrank bei 80–90° 5 Minuten getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. — Die Cu-Lsg. wird zur Elektrolyse auf 150 ccm verd. u. dem Strome ND 2 Amp. unterworfen. Die Papierfilter bereite man sich selbst aus gutem, dichtem, schwedischem Filterpapier durch Maceration mit HCl u. nachherige Behandlung mit HF. SCHLEICHER-SCHÜLL'sche Filter halten hartnäckig Cu-Salze zurück. Beim Filtrieren des Cu₂O ist der Nd. stets mit W. bedeckt zu halten. — Belege sehr befriedigend. (Z. Unters., Nahr. u. Genussm. 1898. 320–22. Mai. Prag. Lebensmittel-Unters.-Anst. der böhmischen Univ.)
HEFELMANN.

J. Katz, *Über die quantitative Bestimmung der Alkaloide in Tinkturen.* — Die Methode hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verf. von HILGER (Pharm. Zig. 1893. 586) u. gestattet, die Alkaloide ohne alles Eindampfen u. ohne jede Anwendung von Wärme zu bestimmen. Ausführung: 25 ccm Tinktur (ca. 45% A. enthaltend) werden unter Zusatz von 1 ccm Sodalg. (33% ig.) mit 50 ccm Ä. 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach Ablassen der unteren dunkel gefärbten wss. Schicht schüttelt man die Ätherschicht, welche die Hauptmenge A. u. etwas Farbstoff aufgenommen hat, zur Entfernung des letzteren mit 3 ccm W. aus, welche mit der zuerst abgelassenen wss. Schicht vereinigt werden. Diese wss. Rückstände werden dann noch zweimal mit je 25 ccm Ä., dem 10% A. zugesetzt waren, ausgeschüttelt. Zum Waschen beider Ausätherungen genügen 1,5 ccm W. Die gesamten Ätherlsgg. werden nun mit 2–3 g gebranntem Gips entwässert, in 50 ccm W. hineinfiltrierte u. mit $\frac{1}{100}$ Normals. unter Zusatz einiger Tropfen Jodeosinlg. ($\frac{1}{100}$) titriert. — Handelt es sich um Bestimmung von in Ä. wl. Alkaloiden, wie Strychnin, Veratrumalkaloide, etc., so verfährt man folgendermaßen: 25 ccm Tinktur werden mit 1 ccm Sodalg. und 30 ccm einer Mischung von 1 Tl. Chlf. u. 2 Tln. Ä. 5 Minuten lang geschüttelt, die Chloroformätherlsg. mit 3 ccm 30% ig. NaCl-Lsg. gewaschen u. diese Operationen mit je 15 ccm Chloroformäther u. 1,5 ccm NaCl-Lsg., wie oben beschrieben, wiederholt.

Tinkturen mit mehr als 45% Alkoholgehalt müssen mit W. auf eine Stärke von 40–50% herunter gebracht werden. Enthalten Tinkturen Chlorophyll oder Fett, so müssen sie erst von diesen Stoffen befreit werden, indem man die fraglichen Tinkturen mit gleichviel W. mischt, mit einigen Tropfen H₂SO₄ ansäuert, mit Talkum durchschüttelt u. filtriert. Zur Prüfung von eingedickten oder trockenen Extrakten werden 1–1½ g Extrakt in 40–50 ccm A. von 45% gelöst. Diese Lsg. wird dann ebenso wie 25 ccm Tinktur mit 50 ccm Ä. etc., behandelt. (Arch. der Pharm. 236. 81–100. 31/3. [10/1.] Leipzig-Reudnitz, chemisches Laborat. von Dr. W. SCHWABE.)
V. SODEN.

N. Gerber u. M. M. Craandijk, *Die Acidbutyrometrie angewendet auf Rahm, Butter und Käse.* Vff. untersuchten verschiedene Rahmsorten auf ihren Fettgehalt: nach der bekannten GERBER'schen Methode und gewichtsanalytisch. 25 nach beiden Methoden ausgeführte Unterss. ergaben Abweichungen bis zu 1 u. 1½%. 4 Proben sogar Differenzen von 2–3%. Vff. verbesserten daher ihre Methode dadurch, daß sie nicht 1 g, sondern 5 g des Materials zur Unters. brachten u. eine scharfe klare Fettabcheidung zu erreichen suchten. Für die neue Methode konnten die alten Zentrifugen verwandt werden, dagegen mußten neue Butyrometer in entsprechend größerem Verhältnis u. abgeänderte Produktenwagen hergestellt werden. Die Einteilung der Skala stützt sich auf das Volum von 5 g reinem Butterfett bei 65°C = 5,604 ccm. 40 Analysen ergaben im Mittel auch hier einen um 0,73% höheren Fettgehalt gegenüber der Gewichtsanalyse. Die Abweichung schreiben Vff. hauptsächlich einer Aufnahme von Amylalkohol in die Fettschicht, ferner der schwierigen Herstellung einer gleichmäßigen Mischung, optischen Fehlern u. solchen, die durch die Konstruktion des Instrumentes bedingt sind, zu. Sie kommen zu dem Resultat, daß

man von dem gefundenen Wert $\frac{1}{2}\%$ abziehen muß, um annähernd richtige Zahlen zu erhalten. Auch zur Fettbestimmung in der Butter wurde die Methode dahin geändert, daß 5 g Substanz zur Analyse angewandt wurden. Hierbei kamen Vf., da die Differenzen der Mittelzahlen nicht über $0,3\%$ hinausgingen, zu einem wesentlich besseren Resultat, so daß ein Abzug eines $\frac{1}{2}\%$ Prozentes von dem Endresultat nicht nötig war. Unterss. über Fettbestimmungen im Käse und in kondensierter Milch mit dem neuen Butyrometer sind bis jetzt noch nicht abgeschlossen, Vf. hoffen aber, ein befriedigendes Resultat zu erhalten. (Milch-Ztg. 27. 273—76 und 290—92. Zürich.)
HAEFOKE.

Karl Dieterich, Analyse der Fette und Harze. Auf die Replik W. FAHRION's (S. 1207) hin bemerkt Vf., daß er deshalb bei Kolophonium nur von „indifferenten“ Körpern und nicht von „Unverseifbarem“ oder „Verseifbarem“ spreche, weil in der Litteratur von vielen „esterfreien“ Harzen „Säurezahlen“ registriert werden. Diese irreführenden Bezeichnungen möchte Vf. unter allen Umständen aus der Litteratur gestrichen wissen. Wenn Vf. bei Kolophonium die Säurezahl durch Rücktitration bestimmt, so verseift Vf. damit nicht, sondern bindet die Harze. (deren Anhydrid dabei hydratisiert wird) und benutzt die Lauge als Lösungsmittel. Endlich sucht Vf. aus FAHRION's eigenen Worten nachzuweisen, daß dieser nach der k. Verseifung nach HENRIQUES verdunsteten A. durch W. ersetze. (Z. angew. Chem. 1898. 434 bis 435. 10/5. Helfenberg.)
HEFELMANN.

Technische Chemie.

P. Lebeau, Über die industrielle Behandlung des Smaragdes im elektrischen Ofen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 121. 641; C. 95. II. 1150). Vf. sucht nach einer ausgiebigen Darstellungsmethode von *Beryllerde*. Bei dem Vers., 100 kg Smaragd mit 50 kg gepulverter Kohle im elektrischen Ofen mit einem Strome von 1500 Ampères zu erhitzen, wird dieser Zweck nicht erreicht, wohl aber eine untere, mehrere Zentimeter dicke Schicht erhalten, aus welcher sich viel freies *Silicium* isolieren läßt. Wird der Smaragd statt mit Kohle mit Calciumcarbid im elektrischen Ofen behandelt und das Prod. nachher der Einw. von feuchter Luft überlassen, so gelingt es, durch Behandlung mit Flußsäure und H_2SO_4 ungefähr 90—95% des im Smaragd enthaltenen *Berylliums* zu isolieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1202—5. 25/4. Höhere Pharmazieschule. Lab. von MOISSAN.)
FROMM.

Konrad W. Jurisch, Abwässer der Ammoniaksodafabrikation. Gegenüber H. SCHREIB (S. 1042) hält Vf. seine der Praxis entnommenen Zahlen über die Zus. der Abwässer der Ammoniaksodafabrikation aufrecht und verwahrt sich gegen eine rechnerische Korrektur derselben durch H. SCHREIB. (Z. angew. Chem. 1898. 318. 5/4. Berlin.)
HEFELMANN.

H. Schreib, Abwässer der Ammoniaksodafabrikation. Vf. erklärt auf die Replik von JURISCH (s. vorst. Ref.), daß er dessen Zahlen nicht korrigieren wolle, sondern einfach als falsch verwerfe. (Z. angew. Chem. 1898. 364. 19/4.)
HEFELMANN.

Konrad W. Jurisch, Abwässer der Ammoniaksodafabrikation. Um die von H. SCHREIB (s. vorst. Ref.) aus theoretischen Gründen erhobenen Einwände zu entkräften, läßt Vf. jetzt die Erklärungen der von ihm angeführten Beispiele der Zus. von Abwässern der Ammoniaksodafabrikation folgen u. gesteht ein, daß seine Angaben für jeden, der mit der Ammoniaksodafabrikation wenig vertraut ist, nicht ohne weiteres verständlich waren. Es handelte sich um die Mengen der Abwässer, die aus einer nach POLLACZELL's System gebauten Fabrik zu La Madeleine bei Lille u. aus einer

nach SOLVAY's System gebauten Fabrik in Österreich hervorgingen, die beide nicht gemessen wurden. (Z. angew. Chem. 1898. 415—16. 3/5. [20/4.] Berlin.) **HEFELM.**

M. Hollrung, *Die Kalidüngung, insbesondere solche von kohlensaurem Kali, und ihr Einfluß auf die Rübenmüdigkeit.* Die früher herrschende Ansicht, daß Kalimangel, bezw. Erschöpfung des Ackerbodens an Kali als Folge eines zu häufigen Anbaues der Zuckerrübe der alleinige Grund für die durch das Auftreten von Rüben-nematoden charakterisierte Rübenmüdigkeit sei, wurde von KÜHN und LIEBSCHER Anfang der siebziger Jahre widerlegt. HELLRIEGEL wies dann neuerdings wiederholt darauf hin, daß möglicherweise doch der Mangel an Kali, und zwar an solchem Kali, welches von der Zuckerrübe leicht verarbeitet werden kann, die letzte Ursache der Rübenmüdigkeit bilde. Die anfangs der neunziger Jahre seitens der Hallenser Versuchstation für Pflanzenschutz eingeleiteten Feldversuche über diese Frage, deren Resultate Vf. in vorliegender Arbeit mitteilt, ergaben, daß weder Kainit, noch Carnallit, Chlorkalium oder Elutionsalauge, weder deren Anwendung als Herbst-, Frühlings- oder Kopfdünger, noch deren Verabreichung in Quanten, welche bereits mit Nachteilen für die mechanische Beschaffenheit des Ackers verbunden sind, eine befriedigende Behebung der Rübenmüdigkeit hervorzurufen imstande waren. VIBRAH-HELMSTEDT veröffentlichte sodann Verss. mit kohlensaurem Kali (Schlempekohle) auf rübenmüdem Lande, welche günstige Resultate ergeben hatten. Infolge dessen stellte die Versuchstation für Pflanzenschutz Verss. mit kohlensa. Kali (kohlensaure Kalimagnesia, Pottasche u. Schlempekohle) an, welche zu einem vollständig negativen Resultat führten. Kohlensaures Kali beeinträchtigte die Rübenmüdigkeit der Böden in keiner Weise. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1898. 343—53. April. Halle. Vers.-Stat. f. Pflanzenschutz.) **HAEFCKE**

M. Gonnermann, *Über die Dunkelfärbung der Rübensäfte.* Vf. faßt seine Versuchsergebnisse in folgenden Sätzen zusammen: 1. Bestätigt ist, daß sich in den Rüben etc. ein leicht abzuscheidendes Enzym (Oxydase) befindet, welches, auf noch nicht genau gekannte Körper einwirkend, die Dunkelfärbung der Säfte etc. bedingt. Der Ansicht BERTRAND's, daß Tyrosin der mitwirkende Teil ist, kann Vf. nicht zustimmen, da es ihm nicht gelang, Tyrosin aus den betreffenden Säften abzuscheiden, u. die von ihm abgeschiedenen ähnlichen Krystalle die MILLON-Rk. nicht gaben, dagegen mit der Oxydase dunkle Färbung der Lagg. bedingen. Die Oxydase wird durch Kochen — denn gekochte Rüben etc. verändern die Farbe nicht — und schon schwache Laugen (Kalkwasser) unwirksam. — 2. Die Isolierung der fraglichen Körper scheint sehr schwierig zu sein, denn die Farbenrk. mit der Oxydase tritt äußerst langsam ein, während in den frischen Säften z. B. dieselbe sehr schnell verläuft. Da nun reines Tyrosin gleichfalls äußerst langsam die Färbung hervorruft, findet Vf. darin weiter einen Grund, daß dieses nicht der mitwirkende Teil ist. — 3. Es ist nahe-liegend, daß gleiche Verhältnisse bei den beim Bruch sich verfärbenden Pilzen vorliegen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1898. 360—69. April. Rostock.) **HAEFCKE**

Johann Kovář, *Über Alkohol- und Wasserdigestion.* Vf. schließt an die Mitteilungen von HERLES (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 21. 302; O. 97. I. 726) an. Seine zahlreichen Unterss., welche er durch die Jahre 1896—1898 ausführte, bringen ihn zu dem Schluß, daß der Alkoholdigestion vor der Wasserdigestion der Vorzug zu geben ist. In Bezug auf die eingehende Begründung seiner Ansicht sei auf die Originalarbeit verwiesen. Während Vf. für die Bestimmung des in der Rübe enthaltenen Zuckers die allgemeine Einführung der Alkoholdigestion wünscht, hält er für die Unters. der Zwischen- u. Endprodukte dieselbe nicht nur für überflüssig u. die was. Digestion für ausreichend, sondern letztere sogar für besser, da an Stelle des in der was. Lag. durch die geringe Menge optisch aktiver Nichtzucker verursachten Fehlers

ein weit größerer Fehler treten würde durch die stärkere Wirkung der Salze in alkohol. Lsg. auf den polarisierten Lichtstrahl, namentlich in der konz. Lsg. der Normalmenge in 100 ccm. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 22. 440—55. April. Swijan-Podol.) HAEFCKE.

Fr. Sixta u. J. Hudec, *Über die chemische Reinigung der Sirupe*. Vf. sind bei der Reinigung der Grünsirupe von der bloßen Filtration ausgegangen, haben sodann unter Zusatz von Filtriermasse filtriert und sind nunmehr bei Filtration u. chemischer Reinigung angelangt. Ihre Methode der Saft- u. Sirupverarbeitung besteht dem Wesen nach im Saturieren mittels Kohlens. der mit Kalk u. schwefligsaurer Thonerde versetzten Dicksäfte u. Sirupe, wobei ein Gemisch von Aluminiumhydrat, Kalkaluminat u. Kalkcarbonat entsteht, welches Gemenge nach der Ablagerung an den Filtertüchern eine gute Filterschicht bildet. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 22. 461—65. April. KREMSIER.) HAEFCKE.

G. Marpmann, *Über die Natur der Bleicherde von R. H. Paulke in Leipzig*. Die Erde besteht aus einem Gemenge von zwei verschiedenen mit einander vermahlenden Mineralien und kommt als graues Pulver von verschiedener Körnung (drei Nummern) in den Handel. Sie dient zum Klären und Entfärben von fetten Ölen, Harzen, Lacken, Firnissen, Säften, Weinen etc. — Analyse: Al_2O_3 23,12%, MgO 39,82%, SiO_2 21,03%, H_2O 11,94%, Fe und andere nicht näher bestimmte Körper 4,09%. Beim Trocknen gehen 11% W. fort. Die Bleicherde ist hiernach ein eisenhaltiges „Magnesium-Thonerde-Hydrosilikat“. Sie ist in W. unl. und wird durch letzteres unter Abscheidung von Erdhydraten zers., wodurch ihre spez. Eigenschaften erklärt werden. (Pharm. Centr.-H. 39. 307—8. 5/5. Leipzig.) v. SODEN.

Richard Kissling, *Über die Ermittlung der Oxydationsfähigkeit von Leinölfirnis*. Vor 7 Jahren hatte Vf. (Z. angew. Chem. 1891. 395; C. 91. II. 444) Vers. über die Gewichtsveränderungen angestellt, die fette Öle beim Stehen an der Luft erleiden, u. ein Verf. zur Prüfung gewisser Leinölfabrikate auf ihr Oxydations-, bezw. Verharzungsvermögen später (Chem.-Ztg. 20. 34) angegeben. WEGER (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4. 315; C. 98. I. 287), wendete gegen dieses Verf. zunächst ein, daß bei der „Oxydation“ von Leinölfirnis nicht nur eine O-Absorption stattfindet, sondern daß auch eine Abgabe von CO_2 , W. u. flüssigen Fetts. nebenhergehe; weiterhin sei die O-Aufnahme in dicker Schicht, wie bei Vf.'s Versuchsanordnung, eine andere als in dünner Schicht bei Anstrichmassen. Den Gegenvorschlag WEGER's, den Firnis auf Tafeln zu streichen u. die Gewichtszunahme der gefirnissten Tafeln zu ermitteln, bezeichnet Vf. deshalb als wenig aussichtsvoll, weil sich dabei so schnell eine Haut bildet, daß die absolute Gewichtszunahme zu klein bleibt. Am zweckmäßigsten wäre es noch, Pt-Bleche von mindestens 100 qcm Oberfläche, die mittels einer an einer Ecke befindlichen Öse am Wagebalken aufgehängt werden können, in das Leinöl so einzutauchen u. nach dem völligen Abfließen des Öles (den letzten an der der Öse gegenüberliegenden Ecke hängenden Tropfen streicht man ab) zu wägen u. dann in bestimmten Zeitabständen die Gewichtszunahme zu ermitteln, doch ist die letztere allzu gering. Bei gleicher Oberfläche und verschiedener Schichtdicke (3,5 u. 21 mm) der Ölproben sind die absoluten Werte der Gewichtsveränderungen nach dem Eintritt eines annähernd gleichbleibenden Verhältnisses zwischen Abgabe flüchtiger Zers.-Prodd. u. Aufnahme von O nicht erheblich verschieden, während die prozentischen Verhältniszahlen natürlich um so größere Unterschiede zeigen, je mehr die Gewichtsmengen der Öse voneinander differieren. Innerhalb gewisser Grenzen nach oben und unten hin ist die Schichtdicke jedenfalls bedeutungslos, und die Versuchsanordnung Vf.'s ist daher für gewisse praktische Zwecke brauchbar. (Z. angew. Chem. 1898. 361—62. 19/4. Bremen. Lab. Vf.'s) HEFELMANN.

Walter Lippert, *Zur Ermittlung der von trocknenden Ölen und Firnissen absorbierten Sauerstoffmenge*. Die grundlegenden Verss. MULDER's veranlaßten Vf. Verss. mit möglichst dünnen Schichten, wie sie bei Anstrichen allgemein verwendet werden, anzustellen, um aus der aufgenommenen Gewichtsmenge u. der Geschwindigkeit, mit der dieselbe erfolgt, ein Maß für die Beurteilung der Firnisse zu gewinnen. In gleicher Weise ist bereits M. WEGER verfahren (Z. angew. Ch. 1896. 561; C. 97. II. 719; Z. angew. Ch. 1897. 401. 542. 560; C. 97. II. 445. 650. 719). Von einer „Verharzung“, wie R. KISSLING (Z. angew. Ch. 1891. 395) den Oxydationsvorgang nennt, kann bei Firnissen wie bei Harzölen wohl deshalb keine Rede sein, weil das Oxydationsprod., das Oxylinolein, kein harzartiger, sondern ein dem Kautschuk verwandter Körper ist. Weiterhin setzt Vf. an dem KISSLING'schen Verf. aus, daß, wie bei CLOËZ's Methode, in viel zu dicker Schicht gearbeitet werde. Vf.'s Versuchsanordnung ist folgende: Als Substrat dienen Blechtafeln von 180 qcm Fläche — 18 cm lang und 10 cm breit — und etwa 56 g Gewicht. Die Firnisse und Öle wurden in äußerst dünner Schicht aufgetragen, so daß im höchsten Falle nur 0,1 g auf 100 qcm Fläche kamen. Diese Ölschicht war demnach bedeutend dünner als die dünnste MULDER'sche Schicht. Beim Aufstrich wurde etwa 1 cm breit vom Längsrande freigelassen und die übrige Fläche möglichst dünn mit Öl bestrichen und die Tafeln (mit dem von Öl freien Rande nach oben) in gleichen Winkeln (etwa 30°, 10 Minuten lang aufgestellt, worauf sich das überschüssige Öl am Fuße ansammelte. Nachdem letzteres mit Fließpapier entfernt und auch die Ränder des Bleches damit gereinigt waren, wurde das Blech nun mit dem ölfreien Rande auf die Wagschale gestellt und schnell gewogen. Zur Aufbewahrung der Tafeln diente ein ziemlich gleichmäßig temperiertes Zimmer, das nach Norden lag. Gegen Verunreinigung wurden die Tafeln durch Einstellen in einen Glaskasten mit Ventilationslöchern geschützt. Differenzen bis zu 0,5% gehören bei diesem Verf. zu den erlaubten. Es ergab sich, wie MULDER bereits darlegte, daß innerhalb gewisser Grenzen die Dicke der Schicht nicht hindernd auf das Resultat wirkt. — Leinöl nimmt in den drei ersten Tagen allmählich zu, am vierten Tage besonders stark, um am siebenten Tage trocken zu sein. Vom achten Tage an sind die Wägungen schwankend. Standöl vermag trotz der bei seiner Darst. vermutlich eingetretenen Polymerisation und partiellen Oxydation noch eine sehr große O-Menge aufzunehmen, die von dem ungekochten Leinöl nur um etwa 2% variiert.

Allerdings ist die Geschwindigkeit hier bedeutend geringer, u. es hat den Anschein, als ob die Polymerisation durch den O-Zutritt allmählich wieder gel. würde. Unter Trocken würde bei einem Öl oder Firnis die Zeit zu verstehen sein, in der das Öl sein Gewichtsmaximum erreicht. — Ähnlich wie Leinöl verhält sich auch Holzöl; auch bei ihm tritt Gewichtszunahme ein, allein das Maximum wurde erst nach längerer Zeit erreicht bei etwa gleicher O-Aufnahme. — Bei Firnissen ist die Menge des absorbierten O, abgesehen von allen übrigen Einflüssen, besonders von der angewandten Sikkativmenge abhängig. Die O-Aufnahme schwankt bei brauchbaren Firnissen zwischen 12 und 16%. Firnisse mit geringeren Zahlen sind meist unbrauchbar oder gefälscht. Leider können auch stark gefälschte Firnisse 12% O-Zunahme erreichen, solche, die Harzöl- oder Kolophoniumzusätze von 5 bis 25% erhalten haben. Andererseits geht mit dem Anwachsen des fremden Zusatzes die O-Zahl anscheinend zurück, soweit es sich um Harzölzusätze handelt; beim Kolophonium ist sie dagegen gerade bei der stärksten Verfälschung wieder höher. Jedenfalls empfiehlt sich, für praktische Zwecke statt der Prüfung auf Kleben mit dem Fingerspitzen oder mit Papierstreifen die Gewichtszunahme der Firnisse nach obigem Verf. zu ermitteln, wenn auch nur von einer Vergleichsmethode gesprochen werden kann. Es empfiehlt sich, zunächst einen Vers. abends anzusetzen u. nach der ersten Wägung am anderen Morgen einen zweiten Vers. anzufügen. Erst aus dem Verlauf

dieser beiden Verss. wird man ein klares Bild über das Trocknen eines Firnisses erhalten. Der Eintritt des Gewichtsmaximums ist durch Wägungen in möglichst kurzen Pausen aufzusuchen. Grobe Verfälschungen machen sich dann durch Kleben oder ev. auffallend niedrige O-Zahl bemerkbar, während Mangel an Trockenstoffen die Geschwindigkeit verringert. Nach vier Wochen werde auf Nachkleben geprüft, auch gebe man die Temperaturverhältnisse der Versuchszeit an. (Z. angew. Chem. 1898. 412—15. 3/5. 431—34. 10/5. Halle a. S.)
HEFELMANN.

A. Buntrock, *Neuere Verfahren zur Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle und die Mercerisation der Baumwolle*. (Forts. zu S. 1045.) In neuerer Zeit wurde die Mercerisation zur Erzeugung der sog. Crepon-Artikel benutzt, d. h. es werden baumwollene Gewebe an bestimmten Stellen mit Natronlauge bedruckt, wodurch sie sich zusammenziehen und den benachbarten Teilen des Gewebes eine gekräuselte Oberfläche verleihen. Wird die frisch mercerisierte Baumwolle, die Alkalicellulose mit CS_2 behandelt, so verwandelt sie sich nach CROSS, BEVAN und BEADLE in eine wasserl. M., die sog. Viskose. Dieselbe zerfällt bei längerer Berührung mit W. in Alkali, CS_2 und Cellulose, welche eine feste hornartige Masse bildet, die technisch zu allerhand Gefäßen etc. bearbeitet wird. (Vgl. C. 97. I. 573. II. 655.) Die wichtigste Neuerung ist die von THOMAS und PREVOST erfundene Behandlung der Baumwolle im gespannten Zustande mit Natronlauge. Die Faser wird hier verhindert, sich zu verkürzen, sie schrumpft nur im Durchmesser etwas ein, bekommt dabei aber einen seidenartigen Glanz, der auch bestehen bleibt, wenn das Auswaschen der NaOH gleichfalls im gespannten Zustande vorgenommen wird. Außerdem zeigt die so behandelte Baumwolle alle Eigenschaften der mercerisierten, wenn auch in abgeschwächtem Maße, nämlich die größere Anziehungskraft für Farbstoffe und Erhöhung der Zerreißfestigkeit. Letztere ist ca. 35% größer als bei gewöhnlicher Baumwolle, bei der nicht gespannt mercerisierten dagegen um ca. 68% größer. U. Mikr. erscheint die gespannt mercerisierte Baumwolle durchscheinender und runder als diese.

Daran anschließend bespricht Vf. die Erzeugung von Seidenglanz auf mechanischem Wege mit Hilfe von Kalandern etc. (Prometheus 8. 676 ff.; Färberzeitung 9. 120—23. 19/4.)
MUEHLERT.

E. Müller, *Versuche über die Zersetzung von Gasöl, Phenol und Kreosot*. (Schluß zu S. 1084.) Die letzten Verss. betreffen die Vergasung von Gemischen von Gasöl mit Phenol einerseits und mit Kreosot andererseits. Bei der Vergasung eines Gemisches aus gleichen Teilen Gasöl u. Phenol wurden aus 120 g vergastem Material 34,0 g an Gasen gewonnen. Dieselben bestanden aus:

Olefine	CO	H	CH_4	C_2H_6
11,7	8,8	1,5	11,5	0,6 g

Außerdem:

C_6H_6	Teer etc.	C	Verlust
6,2	70,3	2,3	7,1.

Die Zers. hatte sich auf beide Bestandteile der Mischung ziemlich gleichmäßig erstreckt. Eine gegenseitige Beeinflussung der zwei Komponenten machte sich nur in der geringen Ausbeute an abgeschiedenem Kohlenstoff bemerkbar. Bei schnellerem Durchleiten des Gemisches durch die Zersetzungsröhre zeigte sich, daß der größte Teil des Phenols unzersetzt überdestillierte. Hierdurch wird das erhaltene Gas reicher an Olefinen u. zeigt dementsprechend eine höhere Leuchtkraft. — Die Gasöl-kreosotmischung ergab folgendes Resultat: 105 g des Gemisches ergaben 36,4 g Gasausbeute, und zwar an:

Olefinen	CO	H	CH ₄	C ₂ H ₆
11,3	10,1	1,1	13,6	0,3 g.

Außerdem:

C ₂ H ₄	Teer etc.	C	Verlust
9,7	52,1	0,4	6,4 g.

Aus diesen Vers. ergibt sich, daß bei 700—800° Mischungen von Gasöl mit Phenol u. Kreosot bei einer Vergasung von 0,3—0,5 g in der Minute und 300 qcm Heizfläche gleichmäßig nebeneinander vergasen. Die Gasausbeute ist dieselbe, als hätte man dasselbe Gewicht an reinem Gasöl vergast. Die photometrischen Messungen zeigen jedoch, daß die Leuchtkraft durch die Gegenwart der Phenole stark herabgesetzt wird. Die Zers. des Phenols-, resp. Kreosotmoleküls geht bei diesen Mischungen nicht bis zum vollständigen Zerfall. Es werden nur Kohlenoxyd u. ein Teil des Wasserstoffes abgespalten, während der kohlenstoffreiche Rest in den Bestandteilen des Gasöles Aufnahme findet. Bei einer nur wenig unter 700° liegenden Temperatur hört bei ungeänderter Zers. des Gasöles die der Phenole auf, es findet lediglich Dest. derselben statt, woraus sich die große Teerproduktion von phenolhaltigen Gasölen, sowie die Verschlechterung der Gasöle durch Phenole überhaupt erklärt. Die Bewertung der Gasöle nach ihrem Phenolgehalt behält, abgesehen hiervon, ihre Berechtigung auch durch den Umstand, daß die Phenole eine Verd. des Ölgases durch nichtleuchtende Gase hervorrufen. Vf. giebt am Schluß eine Zusammenstellung und Diskussion der gesamten Ergebnisse. Hieraus seien folgende Punkte kurz hervorgehoben: Phenol und Kreosot werden in der Weise zers., daß eine CO-Gruppe als Kohlenoxyd austritt, während der Rest des Benzolringes sich der Hauptsache nach in Kohlenstoff und Wasserstoff zers. Die B. von Olefinen und Methan findet nur in untergeordneter Weise statt. Beim Kreosot bildet die Methylgruppe Methan. Bei Mischungen der Phenole mit Gasöl ist das charakteristische Moment das fast völlige Aufhören der Kohleabscheidung. Der Rest des Benzolringes der Phenole vereinigt sich in diesem Falle, ohne in C u. H zu zerfallen, mit Zersetzungsprodd. des Gasöls zu komplexen Hydrocarburen.

Die Benzolb., welche bei der Zers. des Gasöles und der des Phenols nur eine untergeordnete ist, erhöht sich beim Kreosot stark. Es mag dies auf einer nachträglichen Schließung des gesprengten Benzolringes beruhen, zu welcher eines der drei Kresole befähigt zu sein scheint.

Das Vorkommen von Methan unter den gasförmigen Zersetzungsprodd. steht in enger Beziehung zu den in den vergasten Materialien enthaltenen Methylgruppen. (J. f. Gasbel. 41. 272—75. 23/4. Karlsruhe.)

Meyer.

Patente.

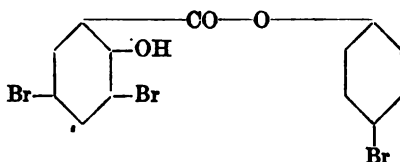
Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Kinzlberger & Comp.** Prag, *Verfahren zur Darstellung einer kristallisierten Base vom Schmelzpunkt 212° aus Tolidin und Formaldehyd.* Wenn man nach dem Verfahren des englischen Patentes Nr. 5143/1894 oder des Patentes Nr. 66737 (vergl. C. 93. I. 999 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. Ref. 341) Tolidin und Formaldehyd auf einander einwirken läßt, so erhält man basische Reaktionsprodukte, welche nicht kristallisieren und äußerst schwer zu charakterisieren sind. Wird aber in dem Verf. des zitierten englischen Patentes die Quantität des Formaldehyds vergrößert, so entsteht eine neue Base, welche sich, entgegen den obigen Basen, durch großes Krystallisationsvermögen auszeichnet. Es werden z. B. 21,2 Gewichtsteile Tolidin in 200 Gewichtsteilen Schwefel-

von 66° B. gel. u. in die kalte Lag. langsam 11,25 Gewichtstle. Formaldehydsg. von 40% einlaufen gelassen; nach 24 stündigem Stehen wird auf 300 Gewichtstle. Eis gegossen, wobei sich das Sulfat der neuen Base ausscheidet. Die Base ist in heißem A. und Bzl. wl. und krystallisiert in weißen Nadelchen vom F. 216°; nach der Analyse kommt ihr die Formel $C_{15}H_{18}N_2O$, bzw., da sie zwei Amidogruppen enthält, $C_{15}H_{18}O(NH_2)_2$, zu. Das Sulfat ist schön krystallisiert, wl. in W. u. verd. Schwefels. Das Chlorhydrat ist in W. leicht, in Salzs. und in A. so gut wie unl. Die Salze lassen sich leicht tetrazotieren und geben leicht und glatt Baumwollfarbstoffe.

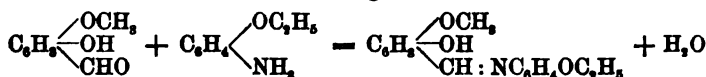
Den oben erwähnten, nicht einheitlichen Basen gegenüber bietet die neue Base den Vorteil der Einheitlichkeit der damit hergestellten Farbstoffe, welche demzufolge reine, lebhaftre Nüancen geben und im Färbebad ganz aussiehn. (Patentbl. 19. 226. DRP. 96104. 6/6. 96.)

Josef Rosenberg, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Tribromsalols vom Schmelzpunkt 195°*. Die Darst. des neuen Tribromsalols, bzw. seiner Alkylderivate geschieht in der Weise, daß bei hoher Temperatur (etwa 190 bis 210°) 3,5-Dibromsalicyls., bzw. die Äther dieser S., mit p-Bromphenol unter Anwendung der gewöhnlichen Kondensationsmittel (Phosphororychlorid etc.) zusammengeschmolzen werden. Von besonderer Wichtigkeit bei dieser Darst. ist die Anwendung einer sehr hohen Temperatur (190 bis 210°). Bei der Verseifung des neuen Salols entstehen wieder Dibromsalicyls. (F. 223°) u. p-Bromphenol; es kommt ihm folgende Konstitution zu:



Sehr ll. in Bzl. u. besonders in Xylol. F. 195°. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylprod., F. 108—109°. Das neue Tribromsalol soll als Heilmittel Verwendung finden. (Patentbl. 19. 226. DRP. 96105. 12/12. 96.)

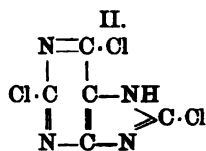
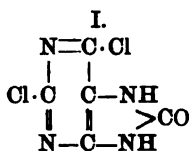
Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Vanillin-p-phenetidin*. Vanillin u. p-Phenetidin werden entweder direkt mit einander erhitzt oder in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst einer höheren Temperatur ausgesetzt, worauf das Reaktionsprod. aus einem passenden Lösungsmittel, z. B. Benzol-Petroläther, umkrystallisiert wird. Das nach der Gleichung:



entstandene Vanillin-p-phenetidin bildet gelblich, prismatische Krystalle, welche schwach nach Vanille riechen u. bei 102° schmelzen. Es löst sich leicht in A., Bzl., Chloroform u. Ä., ebenso in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Es besitzt auch noch basische Eigenschaften; das Sulfat bildet feine gelbe, bei 148—149° schmelzende Nadeln. Dem Präparat kommen antipyretische, zugleich aber auch desinfizierende und styptische Wirkungen zu; es soll in der Therapie Verwendung finden. (Patentbl. 19. 226. DRP. 96342. 1/12. 96.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung labiler unsymmetrischer Alkamine der cyclischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege*. In dem Patent Nr. 95623 ist bereits dargethan worden, daß diejenigen cyclischen Ketonbasen, die zu unsymmetrischen Alkalinen führen, wie z. B. das Vinylacetonamin und Valeriacetonamin, durch elektrolytische Reduktion ausschließlich in die labilen Alkamine übergeführt werden, und daß sich bei dieser Reduktionsmethode gar nichts von den stabilen Modifikationen bildet. Es hat sich nun gezeigt, daß auch das von WILLSTÄTTER entdeckte Tropinon bei der elektrolytischen Reduktion ausschließlich in Tropin übergeht, also hierbei nicht, wie bei der Reduktion mit Natriumamalgam, ψ -Tropin erhalten wird. (Patentbl. 19. 226. DRP. 96362. 3/2. 97. — Zus.-Pat. zu 95623. 20/11. 96; vergl. C. 98. I. 647.)

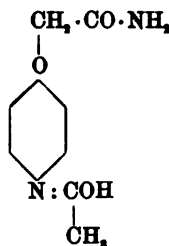
C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Trichlorpurin*. Wie in dem Patent Nr. 94076 (vgl. C. 98. I. 230) gezeigt wurde, entsteht durch Einwirkenlassen von Phosphoroxychlorid auf die Harns. das (2, 6)-Dichlor-(8)-oxypurin (II.).



Durch weitere Einwirkung des Phosphoroxychlorids (im Druckgefäß bei 150 bis 155°) läßt sich nun auch noch das letzte Sauerstoffatom durch Chlor ersetzen, wodurch das Trichlorpurin (II.) entsteht.

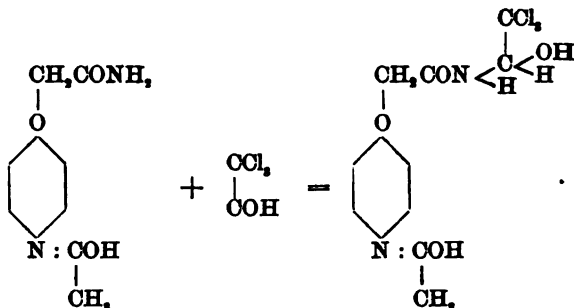
Das Trichlorpurin krystallisiert aus heißem W. in feinen farblosen Blättchen mit 5 Mol. Krystallwasser, das bei 110° völlig entweicht. Es beginnt bei raschem Erhitzen gegen 180° zu sintern und schmilzt unter Aufschäumen bei 184 bis 186°. In verdünnten Alkalien (auch Ammoniak) löst es sich leicht auf und wird aus den Legg. durch Zusatz von S. wieder gefällt. (Patentbl. 19. 227. DRP. 96363. 7/3. 97.)

G. Fucha, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Darstellung von p-Acetamidophenoxyacetamid aus p-Nitrophenoxylessigsäure*. Ein Ester der p-Nitrophenoxylessigsäure (Journ. f. pr. Chem. [2], 20. 290) wird reduziert, acetyliert und hierauf durch Schütteln mit konz. wässrigem Ammoniak amidiert, oder der Ester wird zuerst in das Amid übergeführt u. dieses reduziert u. acetyliert.



Das p-Acetamidophenoxyacetamid (s. nebenstehende Formel) bildet nadelförmige, reinweiße Krystalle von etwas bitterlichem Geschmack. Es beginnt bei 202° zu sintern und schmilzt bei 208° zu einer wasserhellen klaren Fl., ist wenig in k., leicht in siedendem W. u. k. A. l., fast unl. in Ä. u. Bzl. Es besitzt antipyretische Eigenschaften, ohne zugleich lästige Nebenwirkungen auszuüben. Es wurden folgende Zwischenprodd. dargestellt: p-Nitrophenoxylessigsäuremethylester (F. 100–101°), -äthylester (F. 73–74°), -propylester (F. 75–76°), p-Acetamidophenoxylessigsäuremethylester (F. 129–130°), -äthylester (F. 103–104°), -propylester (F. 66–68°) und p-Nitrophenoxyacetamid (F. 158–160°). (Patentbl. 19. 270. DRP. 96492. 25/10. 96.)

G. Fucha, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Darstellung von p-Acetamidophenoxyacetamidchloral*. Werden molekulare Mengen p-Acetamidophenoxyacetamid (vgl. Patent Nr. 96492, vorstehend) und Chloral in einem Mörser innig verrieben, so erwärmt sich das Gemisch u. erstarrt allmählich zu einer glasigen Masse, die aus dem Additionsprod. beider Substanzen besteht:



Das p-Acetamidophenoxyacetamidchloral riecht schwach nach Chloral, ist in kaltem W. u. Ä. wl. u. wird beim Kochen mit den beiden Lösungsmitteln in sei-

Komponenten gespalten; der Schmelzpunkt liegt bei 196 bis 197°. Es soll vorzüglich geeignet sein, als Schlaf- und Beruhigungsmittel zu dienen. (Patentbl. 19. 270. DRP. 96498. 25/10. 96.)

E. Merk, Verfahren zur Darstellung von haltbaren Jod- und Bromfetten. Man läßt Chlorjod oder Chlorbrom, bezw. Mischungen, welche Chlorjod oder Chlorbrom abgeben, auf Fettkörper in solchen Mengen einwirken, die zur B. der theoretisch möglichen höchst gejodeten oder gebromten Verb. unzureichend sind. Derartig gewonnene Jod- und Bromfette, welche mit Jod, bezw. Brom nicht gesättigt sind, sind im Aussehen und Geschmack von den ursprünglichen Fetten kaum zu unterscheiden u. auf unbegrenzte Zeit haltbar. Sie besitzen wertvolle therapeutische Eigenschaften, insofern sie vom Organismus aufgenommen u. nach angestellten Unters. als jod-, bezw. bromhaltige Fettstoffe zum Teil neben den Fetten im Körper direkt zum Ansatz kommen. Durch Behandlung mit ätzenden Alkalien werden sie verseift, u. aus den wss. Seifenlsgg. wird durch stärkere SS. halogenierte Fetts. abgeschieden. (Patentbl. 19. 270. DRP. 96495. 8/4. 97.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. Verfahren zur Darstellung der beiden isomeren Vinylidiacetonalkamine. Es wurde gefunden, daß das bei der Reduktion des Vinylidiacetonamins entstehende Vinylidiacetonalkamin FISCHER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1794), das nach FISCHER bei 123°, nach dem Patent Nr. 95622 bei 121—122° schmilzt, kein einheitlicher Körper ist, sondern daß es in zwei isomere Vinylidiacetonalkamine vom F. 138° und 161—162° getrennt werden kann, von denen das bei 138° schmelzende Alkamin die stabile, das bei 161—162° schmelzende Alkamin die labile Modifikation repräsentiert. Die Trennung wird dadurch bewirkt, daß man das durch Reduktion des Vinylidiacetonamins entstehende Gemisch von Alkalinen nicht direkt (wie im Patent Nr. 95622 angegeben), sondern erst nach Überführung in ein Gemisch von Alkalinsalzen der Krystallisation unterwirft.

Die bei 138° schmelzende Base ist identisch mit der des Patentes Nr. 95621 (vgl. C. 98. I. 1048) u. die bei 161—162° schmelzende mit der nach dem Verf. des Patentes Nr. 95622, bezw. des Patentes Nr. 95623 (vgl. C. 98. I. 647) erhaltenen Base. (Patentbl. 19. 271. DRP. 96539. 13/9. 96.; Zus.-Pat. zu 95622. 10/5. 96.; vgl. C. 98. I. 1048.)

Farbstoffe. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines Amidoazofarbstoffes aus Amidonaphtolsulfosäure G des Patentes 53 076 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 24.; Ref. 52.;). Wenn man an Stelle der im Hauptpatent genannten Nitramine die o-Sulfosäure des p-Nitranilins benutzt, diese mit γ -Amidonaphtolsulfos. kombiniert und den so erhaltenen Nitroazofarbstoff reduziert, so gelangt man ebenfalls zu einem sehr wertvollen Amidoazofarbstoff, der auf Wolle in 1%lg. Färbung ein schönes alkaliechtes blautichiges Rot liefert. Der Farbstoff stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, seine wss. Lsg. ist fuchsinrot u. wird durch Zusatz von Ammoniak ein wenig blautichiger. In konzentrierter Schwefels. löst sich der Farbstoff mit brauner Farbe, die nach dem Verd. mit W. bräunlich rot wird. (Patentbl. 19. 187. DRP. 95856. 16/1. 96.; Zus.-Pat. zu 91283. 6/12. 92.; vgl. C. 97. I. 1140.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mit Hilfe von $\alpha_1\beta_1$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure. Die $\alpha_1\beta_1$ -Amidonaphtol- $\alpha_2\beta_2$ -disulfosäure, die durch Behandlung der $\alpha_1\beta_1$ -Amidonaphtol- β_2 -monosulfosäure mit Schwefelsäure bis 140—150° erhalten wird (DRP. 84952; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29; Ref. 312 u. C. 96. I. 1184) läßt sich in ähnlicher Weise wie die γ - und die H-S. vorteilhaft zum Aufbau von technisch wertvollen Azofarbstoffen (Diaminschwarz) verwenden. Sie verbindet sich mit Tetrazodiphenyl u. seinen Analogen zu blauschwarzen Farbstoffen. Läßt man äquivalente Mengen der S. und der Tetrazoverb. in alkal. Lsg. auf einander einwirken, so entsteht ein reaktionsfähiger Zwischenkörper, der entweder direkt weiter mit anderen Komponenten zu gemischten Disazofarbstoffen verarbeitet oder nach nochmaliger Diazotierung mit Phenolen oder Aminen kombiniert werden kann.

Die Farbstoffe aus der $\alpha_1\beta_1$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfos. sind leichter löslich als diejenigen des Patentes 55648 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 24.; Ref. 490 und C. 91.

II. 288) aus γ -Amidonaphtolsulfosäure und eignen sich daher besser für die Färberei auf mechanischen App. (Kopffärberei). Patentbl. 19. 187. DRP. 95988. 29/8. 94.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., Neuerung in den Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ -Amidonaphtolsulfosäure. Von dem beiden Diazogruppen der in der Patentschrift 64398 beschriebenen Tetrasokörper der Konstitution:



ist die von der Amidogruppe der γ -S. herrührende die bei weitem reaktionsfähigere. Man hat es daher vollständig in der Hand, beliebige Komponenten mit der einen oder anderen Seite des unsymmetrischen Moleküls zu verbinden. Besonders vorteilhafte Wirkungen lassen sich auf diesem Wege erreichen, wenn man den γ -Säuresatz des Zwischenkörpers mit einer Sulfos. und die freigebliebene Diazogruppe des Paradiamins mit einer unsulfierten Komponente verbindet. Die Intensität u. namentlich auch die Waschechtheit solcher Kombination ist trotz ihrer guten Löslichkeit ausgezeichnet. Sie färben die ungebeizte Baumwolle tiefschwarz. (Patentbl. 19. 187. DRP. 95989. 6/12. 94.; Zus.-Pat. zu 64398. 13/10. 89; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. Ref. 885 u. C. 92. II. 1086.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung violetter bis blauer wasserlöslicher Farbstoffe der Anthracenreihe. Wenn man die wasserlöslichen blauen Beizenfarbstoffe, wie sie nach dem Verf. der Patentschriften 6526 und 87729 entstehen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29; Ref. 720 und C. 96. II. 983), bzw. die darin enthaltenen Polyoxyanthrochinonsulfoss., zweckmäßig in Form ihrer Ester mit Phenolen, Phenolcarbon säuren oder Derivaten derselben kondensiert, so entstehen neue wasserl. Farbstoffe, welche die wertvolle Eigenschaft besitzen, ungebeizte Wolle in sauren Bade sehr gut mit violetten bis blauen Tönen von großer Lebhaftigkeit anzufärben. Die Kondensation erfolgt besonders leicht, wenn man die Ausgangsfarbstoffe in Form ihrer Schwefels.- oder Borsäureester zur Anwendung bringt. (Patentbl. 19. 252. DRP. 96059. 14/2. 97.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung neuer sekundärer Disazofarbstoffe aus α_1 -Naphthylamin- α_1 -monosulfosäure. Unter den Naphthylaminsulfosäuren nimmt die α_1 -Naphthylamin- α_1 -sulfosäure insofern eine Sonderstellung ein, als sie beim Kuppeln mit Diazoderivaten von Amidoazoverbb. technisch wertvolle dunkelbraune, violett-schwarze, blauschwarze bis reischwarze Farbstoffe giebt. Die so erhaltenen Farbstoffe besitzen den Vorzug, im neutralen Bad auf ungebeizte Wolle zu ziehen, und teilweise die Eigenschaft, wackere Färbungen zu liefern. Zur Verwendung kommen die Amidoazoverbindungen aus Anilin, dessen Sulfoss. und Carbonss. u. Naphthylaminsulfoss. mit α -Naphthylamin und dessen Sulfoss. (Patentbl. 19. 252. DRP. 96083. 9/12. 92.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., Verfahren zur Darstellung von Oxydationsprodukten der Dinitrosostilbendisulfosäure des Patents 79241; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28.; Ref. 402 u. C. 95. I. 720). Die in der Patentschrift 79241 beschriebene Dinitrosostilbendisulfosäure lässt sich in saurer Lösung oxydieren, wobei neue Farbstoffe von gelber bis grünstichiggelber Nüance entstehen. Die Oxydation lässt sich beispielsweise in konz. Schwefels. mit Chromat oder in verd. Schwefels. mit Bleisuperoxyd ausführen. Das Reaktionsgemisch wird mit Soda neutralisiert und die filtrierte Lsg. mit Kochsalz gefällt. (Patentbl. 19. 252. DRP. 96167. 16/4. 93.)

Basler Chemische Fabrik Bindschedler, Basel, Verfahren zur Darstellung gelbroter basischer Farbstoffe der Phthaleinreihe. Zur Darst. von Rhodaminen eignen sich bekanntlich nur solche m-Amidophenole, bei denen die Parastellung zur Amidogruppe frei ist. Die Dialkylamidoxylbenzoesäure lässt sich jedoch auch mit solchen m-Amidophenolen zu basischen Phthaleinfarbstoffen kondensieren, bei welchen die Parastellung zur Amidogruppe besetzt, z. B. p-Amido-o-kresol. Die aus diesem Phenole erhältlichen Farbstoffe unterscheiden sich ganz wesentlich von den Rhodaminen aus dem isomeren o-Amido-p-kresol. Da bei der Kondensation Ammoniak abgespalten wird, ist anzunehmen, dass die Farbstoffe der Rhodolreihe angehören. Durch diese neuen Farbstoffe wird gegenüber den Rhodaminen ein ganz neuer tech-

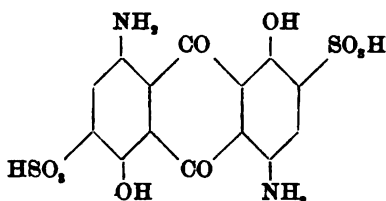
nischer Effekt erreicht; sie färben die tannierte Baumwolle in gelbroten Nüancen an, welche sich mit den gelbstichigsten Rhodaminen auch nicht annähernd erreichen lassen. Die Farbstoffe lassen sich leicht esterifizieren. Die Salze bilden wasserlösliche Salze, welche die tannierte Baumwolle, Wolle und Seide in stark gelbroten Tönen anfärben. (Patentbl. 19. 252. DRP. 96108. 9/7. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Verfahren zur Darstellung von blauen beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon. Nach der Patentschrift 6526 entstehen durch Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit rauchender Schwefels. wasserlösliche, beizenziehende Farbstoffe. Diese Rk. verläuft jedoch nicht glatt, und die erhaltenen Prodd. färben wenig intensiv mit sehr trüben Nüancen u. sind daher technisch wertlos. Es wurde nun gefunden, daß der Reaktionsverlauf ein wesentlich anderer ist, wenn Dinitroanthrachinon mit Schwefelsesquioxid oder einer Auflösung von Schwefel in rauchender Schwefels. bei niedrigerer Temperatur behandelt wird. Hierbei entstehen in ganz glatter Weise und mit vorzüglicher Ausbeute statt der wasserlöslichen Farbstoffe der Patentschrift 6526 wasserunlösliche Farbstoffe, welche chromierte Wolle in sehr schönen und reinen Nüancen anfärben und infolge dessen von hoher technischer Bedeutung sind. Die Umwandlung läßt sich mit rauchender Schwefels. von 10—50% Anhydridgehalt bei Temperaturen von 0—100° ausführen. Das Verf. unterscheidet sich von demjenigen nach Patentschrift 76262 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27; Ref. 934) dadurch, daß in letzterem Patente die in reinerer Form erhaltenen wasserlöslichen Farbstoffe des erloschenen Patentes 6526 durch Abspalten der Sulfogruppe in wasserunl. Farbstoffe übergeführt werden, während im vorliegenden Falle aus Dinitroanthrachinon ohne vorherige Zwischenbildung von wasserlöslichen Prodd. direkt wasserunlösliche Farbstoffe entstehen, (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29; Ref. 1030 u. C. 97. I. 216), welche von dem nach Patent 89144 dargestellten verschieden u. von diesem spektroskopisch unterscheidbar sind. (Patentbl. 19. 230. DRP. 96197. 18/9. 92.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe der Diphenyl-o-tolylmethanreihe. Die Farbstoffe werden dargestellt durch Sulfurieren der benzylierten Derivate des Triamidodiphenyl-o-tolylmethans u. durch Oxydation der entstandenen Leukosulfos. oder durch Sulfurierung der entsprechenden Farbstoffe, welche durch vorherige Oxydation der Leukobasen oder auf anderem Wege hergestellt sind. Bei der Darstellung des Benzyltriamidodiphenyl-o-tolylmethans durch Kondensation von Monobenzyl-o-toluidin mit Tetramethyldiamidobenzylhydrat entstehen zwei isomere Basen, die beide bei der Oxydation violette basische Farbstoffe liefern, sich aber ganz verschieden beim Sulfurieren verhalten, sowie beim Aussalzen der mineral-sauren Salzlsgg. mit Kochsalz, wobei nur die eine (α) als harziges Chlorhydrat gefällt wird, während die andere (β) in Lsg. bleibt. Diese letztere kommt für das vorliegende Verf. in Betracht. Die neuen Farbstoffe bilden kupferfarbene Pulver von metallischem Glanz. Aus der konz. wss. Lsg. können dieselben sehr leicht krystallisiert erhalten werden. In W. lösen sich dieselben sehr leicht mit blauer Farbe. Ammoniak und Soda verändern die Lsg. nicht, beim Kochen mit Natronlauge wird dieselbe violett. Der Farbstoff färbt Wolle u. Seide in saurem Bade blau mit grüner Übersicht. (Patentbl. 19. 252. DRP. 96230. 8/12. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Diamidoanthrarufindisulfosäure. Durch auf einander folgendes Sulfieren, Nitrieren u. Reduzieren von Anthrarufin erhält man eine Diamidoanthrarufindisulfos., einen Anthracenfarbstoff, der auf ungebeizter Wolle in saurem Bade außerordentlich klare, feurige Nüancen liefert, welche mit den blauen Triphenylmethanfarbstoffen wetteifern können) sich aber vor diesen durch ihre ganz hervorragende Lichtechtheit auszeichnen. Der Farbstoff zeichnet sich außerdem durch gutes Egalisierungsvermögen aus. Die Sulfurierung und Nitrierung wird in der üblichen Weise durch Erwärmen des Anthrarufins mit rauchender Schwefels. und darauffolgendem Zusatz von Nitriers. ausgeführt. Die Reduktion zur Diamidoverb. erfolgt sehr leicht nach den üblichen Methoden, sei es in saurer, sei es in alkal. Lsg. Der neue Farbstoff ist in reinem W. mit blauer Farbe leicht löslich, durch Zusatz von S. wird er wieder ausgefällt. In kaltem A. u. Eisessig ist er unl. Die Lsg. in verd. Natronlauge ist rein grünstichig blau. Da er bei der Abspaltung der Sulfogruppen das von SCHMIDT u.

GATTERMANN (Ber. Dtsch. ehem. Ges. 29. Ref. 2937 ff.) beschriebene p-Diamidoanthrarufin liefert, kommt ihm wahrscheinlich folgende Konstitutionsformel zu:



in welcher nur die Stellung der beiden Sulfogruppen noch nicht mit Sicherheit bestimmt ist. (Patentbl. 19. 253. DRP. 96364. 18/2. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Amidoazofarbstoffen aus β -Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes 53023 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. Ref. 53). Die in der Patentschrift 90770 beschriebenen neuen Amidoazofarbstoffe, welche durch alkalische Reduktion der aus diazotiertem p-Nitranilin, p-Nitro-o-toluidin u. α_1 - α_1 -Nitronaphtylamin einerseits u. Amidonaphtoldisulfosäure andererseits gebildeten Azoverbb. entstanden sind, lassen sich auch dadurch erhalten, daß man an Stelle der diazotierten Nitramine die Diazoverbb. der entsprechenden Monoacetyldiamine mit Amidonaphtoldisulfosäure in alkal., bezw. schwach saurer Lsg. kuppelt u. die so entstandenen acetylierten Amidoazofarbstoffe durch Erhitzen mit Lsgg. von Alkalien, mit verd. S. oder mit W. mit oder ohne Anwendung von Druck verseift. (Patentbl. 19. 274. DRP. 96430. 6/12. 92.; Zus.-Pat. zu 90770. 6/12. 92.; vgl. C. 97. I. 784.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure G des Patentes 53076. Die gleichen Farbstoffe, welche Gegenstand des Hauptpatentes sind, lassen sich auch erhalten, wenn man an Stelle der diazotierten Nitramine die entsprechenden Acetyldiamine nach dem Diazotieren mit γ -Amidonaphtolsulfos. in saurer Lösung kuppelt und die resultierenden Acetylamidoazofarbstoffe durch Erhitzen mit Alkalien oder mit verd. SS. oder mit W. verseift. (Patentbl. 19. 274. DRP. 96496. 6/12. 92.; II. Zus.-Pat. zu 91283. 6/12. 92.; vgl. I. Zus.-Pat. 95856.)

Bleichen, Färben, Zeugdruck. Fr. Gebauer, Charlottenburg, Ununterbrochen wirkender Bäschapparat für Gewebe. (Patentbl. 19. 180. DRP. 95604. 27.6.96.)

B. Thies, Oberlangenbielau, Färbvorrichtung. (Patentbl. 19. 181. DRP. 95701. 30/12. 96.)

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstofflösungen zur Bereitung von Zeugdruckfarben aus neutralen und basischen Teerfarbstoffen und Milchsäure. Mit Hilfe der Milchs. lassen sich konz. Lsgg. von neutralen oder basischen Farbstoffen aus den Gruppen der Azofarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe, Thiazine u. Azine herstellen. Man löst z. B. 20 g Indulin in 80 g Milchs. von 50%, bei 80–90°. Von anderen Farbstoffen werden genannt: Methylviolett, Viktoriablau, Methylenblau, Safranin, Indulin scharlach und Indolinblau. Die mit Milchs. hergestellten Farbstofflsgg. werden mit Tragantstärkeverdünnung, Tannin u. Essigs. zu Druckfarben gemischt. (Patentbl. 19. 181. DRP. 95828. 9/4. 96.)

Charles Dratz, Brüssel, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines an beiden Seiten bedruckten Gewebes. Bei dem Verf. zur Herstellung eines an beiden Seiten bedruckten Gewebes unter Verwendung einer bedruckten Kette werden die Kettenfäden beim Übergange vom Kettenbaum zum Riet in ausgebreitetem Zustand ohne gegenseitige Berührung bedruckt, nach dem Bedrucken doubliert u. unmittelbar darauf verwebt. (Patentbl. 19. 269. DRP. 96372. 14/8. 96.)

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band I.

Nr. 25.

22. Juni.

Apparate.

J. Nentwig, Bürette mit Tropfverschluss im oberen Teile. Die in Fig. 104 veranschaulichte Ausgussbürette besteht aus einem Holzfuß *a*, einer graduierten Glasröhre *b* u. einem an deren oberen Teile angebrachten Tropfverschluss *c*. Der Tropfverschluss ermöglicht es, die Bürette luftdicht zu schließen und zu öffnen, woraus sich einige nicht unwesentliche Vorteile ergeben. So z. B. wird der Inhalt der Bürette vor dem Hineinspritzen von Flüssigkeit, sowie dem Eindringen von Staub oder Laboratoriumsdämpfen geschützt, u. ermöglicht der Tropfenverschluss ein äußerst gleichmäßiges und sicheres Titrieren, weil die Fl. beim Entleeren der Bürette nicht im Strahl, sondern nur tropfenweise austreten kann. Auch kann bei diesem Verschluss die Fl. nicht über den Rand der Bürette hinweg und an der Außenwand herablaufen. Die Bürette (D. R. G. M. 86620) ist zu beziehen von WINKLER und JENKE, Breslau. (Nach eingesandtem Prospekt.) HRSR.

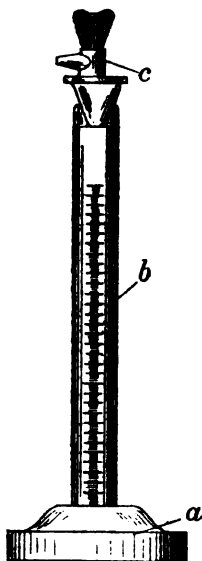


Fig. 104.

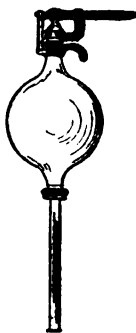


Fig. 105.

Euler, Pipettenfüllapparat. Der in Fig. 105 skizzierte App. hat den Zweck, das Ansaugen der Luft mit dem Munde zu vermeiden, die Pipette zu füllen, einzustellen u. auf einmal oder in einzelnen Tropfen zu entleeren. Der App. besteht aus einem mit Ventilen versehenen Gummiballon, welcher mittels des anhängenden Schlauches über die Pipettenmündung gezogen wird. Durch Zusammendrücken bei geöffnetem Ventil

und Schließen des letzteren wird ein luftverd. Raum erhalten, welcher das Ansaugen bewirkt. Ein geringer Druck auf den Ventilhebel unterbricht das Aufsteigen der Fl. Besonders nützlich ist der App. beim Arbeiten mit giftigen oder Dämpfe entwickelnden Fl. (Chem.-Ztg. 22. 360. 4/5.) HESSE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edgar Wedekind, *Über Schmelzpunktsregelmäßigkeiten stickstoffhaltiger Fünfringe*. Bei N-haltigen Fünfringen (Pyrrol, Imidazolen, Triazolen, Tetrazolen) liess sich eine direkte Abhängigkeit des F. vom Mol.-Gew. nicht konstatieren; es ergab sich jedoch allgemein, dass — wie aus den vom Vf. zusammengestellten Tabellen ersichtlich ist — Erniedrigung des F. durch Dissymmetrie des Mol. oder Substitution am N, Erhöhung des F. durch successive Vertretung von C-Ringatomen durch N bewirkt wird. (Vgl. auch Franchimont, Rec. trav. chim. Pays-Bas 16. 142; C. 97. II. 256; B. v. SCHNEIDER, Chem.-Ztg. 22. 69; C. 98. I. 549). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 949—53. 9/5. [23/4.] Chem. Lab. d. Polytechnikums. Riga.) STELZER.

Paul Dutoit und L. Friderich, *Über die Leitfähigkeit von Elektrolyten in organischen Lösungsmitteln*. Die Theorie, dass nur polymerisierte Lösungsmittel mit Elektrolyten leitende Legg. zu geben vermögen (DUTOIT u. ASTON, C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 240; C. 97. II. 561), wird durch neue Verss. der Vff. bestätigt. Da die Leitfähigkeit nicht nur von dem Grade der Dissociation, den ein Lösungsmittel erzeugt, abhängen wird, sondern auch von dem Widerstand, den er der Ionenbewegung entgegensetzt, so wurde auch die Zähigkeit der Lösungsmittel berücksichtigt. Vff. haben bestimmt die D., den Associationskoeffizienten (Polymerisationsgrad), die Zähigkeit und die Leitfähigkeit der Legg. bei Aceton, Acetophenon, Acetonitril, Propionitril und Butyronitril; sie kommen zu folgenden allgemeinen Betrachtungen: 1. Mit Unrecht werden wss. Legg. für die am besten leitenden gehalten. Bei unendlicher Verdünnung leiten Legg. in Acetonitril, Aceton und sogar Methylalkohol besser als die in W. Besonders Acetonitril zeichnet sich durch die Grösse der Leitfähigkeit aus, die es zu geben vermag, die aber seiner grossen Association und geringen Zähigkeit entspricht. Es herrscht grosse Analogie zwischen derartigen Legg. binärer Elektrolyten und wss. Legg. derselben, die Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung zu und nähert sich einem Grenzwert; diese Grenzwerte für μ_{∞} sind von derselben Gröszenordnung und scheinen dem KOHLRAUSCH'schen Summierungsgesetz zu folgen; auch die Temperaturkoeffizienten sind normal, d. h. von derselben Gröszenordnung für verschiedene Elektrolyte in demselben Lösungsmittel. Ternäre Elektrolyte leiten nur sehr schwach, ebenso organische SS.; Cd, verhält sich vollkommen anormal.

2. Nach der Siedepunktsmethode zeigten $\text{NH}_4\text{-CNS}$, HgCl_2 , NaJ , LiCl , CdJ , in Aceton normales Atomgewicht. Darauf, dass diese Beobachtungen nicht durchaus unvereinbar mit der elektrolytischen Dissociationshypothese von ARRHENIUS sind, werden Vff. später zurückkommen.

3. Aus allem folgt, dass der Associationsgrad einer Fl. die Leitfähigkeit der Legg. wesentlich beeinflusst. Daneben kommt auch erheblich die Zähigkeit in Betracht. Mit steigender Zähigkeit sinkt die Leitfähigkeit; wenn sich erstere mit der Temperatur erheblich ändert, ändert sich die Leitfähigkeit im entgegengesetzten Sinne. In einem nicht polymerisierten Lösungsmittel ist die Leitfähigkeit einer Elektrolyten gleich Null. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 321—37. 20/4. Ges. Univ.-Lab. von GUYE.) RASBOW.

P. Th. Müller, *Über die Schnelligkeit begrenzter Reaktionen*. Vf. rechnet in der Gleichung einer begrenzten Rk. erster Ordnung:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(A-x) - k_2x$$

in der A die Anzahl der Moleküle des einen Körpers zu Anfang der Rk., x die in der Zeit ϑ umgesetzten Moleküle u. zugleich die neugebildeten des anderen Körpers und k_1 u. k_2 zwei Konstanten bezeichnet, in der Weise um, daß er als aktive Masse a die umsetzbare Menge des Körpers A betrachtet und so die Gleichung für eine unbegrenzte Rk. erster Ordnung erhält:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (k_1 + k_2)(a-x).$$

Wenn $a = x$, ist die Geschwindigkeit 0, und die Rk. hört auf. In ähnlicher Weise kann man die Gleichung für eine bimolekulare Rk.:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(A-x)(B-x) - k_2(C+x)(D+x)$$

transformieren und hat schließlich den einfachen Ausdruck $\frac{dx}{d\vartheta} = \lambda(a-x)$, in dem die konstante λ den Verlauf der Rk. mindestens ebenso gut charakterisiert, wie die Konstanten k_1 u. k_2 in der komplizierteren Gleichung. Vf. weist das durch Berechnung entsprechender Verss. von BERTHELOT und PÉAN DE SAINT-GILLES und von KNOBLAUCH nach. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 337—43. 20/4. Nancy. Chem. Inst. der Universität.)
 RASSOW.

Anorganische Chemie.

Wilhelm Vaubel, *Über ein neues Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten, Bromaten, Jodaten, sowie Hypochloriten*. Vf. teilt mit, daß unter Anwendung eines Diaphragmas und von Natriumdicarbonatlsg. als Anodenfl. bei der Elektrolyse einer gesättigten Chlornatriumlsg. an der Anode ein fast völlig reines, von Chlornatrium freies Natriumchlorat gewonnen wird. Man elektrolysiert bei 60 bis 70°, die Stromdichte kann zwischen 5—10 Amp. pro 1 qm variieren. Die Spannung beträgt 4—5 Volt. Die Anodenfl. bestand aus einer gesättigten Lsg. von NaHCO_3 , derselben wurden nach Verlauf von je 4 A.-Stunden 5 g NaHCO_3 pro 100 ccm Lsg. zugesetzt. Die Rk. geht nach der Gleichung:



vor sich. Die Stromausbeute in bezug auf das an der Kathode gebildete NaOH betrug 90%, in bezug auf gebildetes Chlorat ca. 50%. Wird bei niedriger Temperatur elektrolysiert, so entsteht hauptsächlich Hypochlorit. Mittels desselben Verfs. lassen sich Bromate u. Jodate von großer Reinheit gewinnen. (Chem.-Ztg. 22. 331. 27/4. Darmstadt. Lab. von Prof. DIEFFENBACH.)
 MEYER.

A. Kirschner, *Beiträge zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure*. Zur Darst. der untersalpetrigen S. benutzen Vf. die Vorschrift von DIVERS u. HAGA (J. Chem. Soc. London 1889. 760) in etwas abgeänderter Form: 50 g oxyimidosulfonsaures Kalium werden in 35 ccm Wasser bei Siedehitze gelöst. Die Lösung, welche nunmehr oxyamidosulfonsaures Kalium und Kaliumsulfat enthält, wird unter Kühlung allmählich mit 10 ccm Natronlauge (1:1) versetzt, wobei die Temperatur 30° nicht übersteigen soll. Man kühlt dann auf 10°, fügt 90 ccm derselben Natronlauge auf einmal zu u. erwärmt $\frac{1}{2}$, bis $\frac{3}{4}$ Stunde auf 50°. Bei Zusatz der Natronlauge beginnt

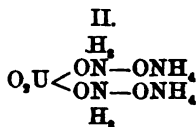
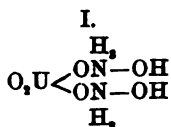
eine lebhafte Entwicklung von Stickstoffoxydul. Nach Aufhören derselben wird die Fl. mit der ausgeschiedenen Salzmasse in 1 l W. gegossen, worin sich alles l. Die Leg. enthält Sulfat, Sulfit, Hyponitrit, etwas unzersetztes Oxyamidosalz u. vielleicht etwas Hydroxylamin. Die beiden letzteren Verb. werden nun durch Zusatz von Quecksilberoxyd wegoxydiert, das abgeschiedene Quecksilber wird auf einem Asbestfilter abgesaugt, die Fl. auf 4 l verd. u. mit einer 5%ig. Silbernitratlg. versetzt. Es fällt hellgelbes Silberhyponitrit aus. Dasselbe wird mit warmem W. dekantiert. Die Ausbeute beträgt 15—18 g. Das Salz enthält ca. 3% Beimengungen (AgCl, Ag₂O u. Ag).

Barium-Strontium- u. Calciumhyponitrit. Das rohe Ag-Salz wird in starkem NH₃ gel., die Leg. filtriert u. eine ammoniakalische Leg. des Erdnitrates zugesetzt. Die Hyponitrite scheiden sich krystallinisch aus, werden dekantiert, mit NH₃, A. u. Ä. gewaschen u. auf Papier unter Schütteln schnell getrocknet. Bei anderen Trocknungsmethoden verlieren die Salze Krystallwasser. Zus. der Salze: Ba(NO₂)₂·4H₂O; Sr(NO₂)₂·5H₂O; Ca(NO₂)₂·4H₂O. Das Ca-Salz ist am beständigsten, es verliert über Schwefels. kein W. u. wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch CO₂ zers.

Bleihyponitrite. Versetzt man eine Leg. von Natriumhyponitrit mit Bleiacetat, so scheidet sich ein basisches weißes Salz aus, wahrscheinlich PbO·Pb(NO₂)₂, welches beim Stehen mit überschüssiger Essigs. gelb und krystallinisch wird u. sich in das normale Salz Pb(NO₂)₂ verwandelt. Bei Erhitzen explodiert dasselbe.

Kupferhyponitrit. Eine Leg. von Natriumhyponitrit wird mit weniger als der berechneten Menge von CuSO₄ versetzt und mit NH₃ neutralisiert. Grün, amorph, unl. in W. Cu(NO₂)₂·H₂O. — **Silberhyponitrit.** Das wie oben angegeben dargestellte rohe Salz wird zur Reinigung in sehr verd. Salpeters. gel. u. durch Neutralisieren mit NH₃ gefällt. In Krystallen erhält man es, wenn man die konzentriert ammoniakalische Leg. in viel W. gießt. Am Licht wird es unter Ag-Abscheidung zers., ebenso beim Erhitzen auf 100°. — Vf. hat ferner im Gegensatz zu früheren Beobachtern festgestellt, daß untersalpetrige S. auf Jodlg. nicht einwirkt, während Brom zu Salpeters. oxydiert, eine Rk., die jedoch zur quantitativen Best. der untersalpetrigen S. nicht verwendbar ist. Bei der Oxydation der S. mit Kaliumpermanganat in s. Leg. wurde auf 1 Molekül derselben nur 1 Atom Sauerstoff aufgenommen, während THUM (Monatshefte f. Chemie 14. 294; C. 93. II. 318) unter diesen Bedingungen glatte Oxydation zu salpetriger S., d. h. Aufnahme von 2 Atomen O, beobachtet haben will. Nach Vf. würde sich aus H₂N₂O₂ (untersalpetrige S.) nicht HNO₃, sondern eine S. H₂N₂O₃ bilden müssen. Diese hat THUM (l. c.) durch Einw. von Permanganat auf Hydroxylaminsulfat gewonnen u. Azoxyhydroxyd genannt. (Z. anorg. Ch. 16. 424—37. 16/4. [10/1.] Kopenhagen. Univ.-Lab.) MEYER.

K. A. Hofmann und Volkmar Kohlschütter, Unorganische Hydroxylaminverbindungen. In Z. anorg. Ch. 15. 75; C. 97. II. 469 beschrieb K. A. Hofmann eine Verb. von Uransäure, Ammoniak und Hydroxylamin, UO₂N₂H₄. Die Konstitution derselben definiert Vf. in der Weise, daß er in dem zunächst sich bildenden Hydroxylaminsalz der Uransäure (I.) die sauren Wasserstoffatome des Hydroxylamins durch NH₄ ersetzt denkt, also (II.):



Eine Stütze für diese Auffassung finden Vf. in einer von KÜSPERT durch Einw. einer methylalkoholischen Hydroxylaminlg. auf CaO oder besser auf Calciumcarbid

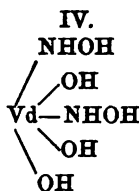
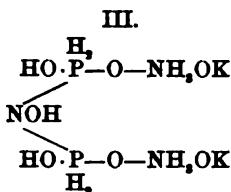
erhaltenen Verb. $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{ONH}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, ein leichtes, helles Pulver, welches durch Wasser zers. wird.

Ammonium-Hydroxylaminwolframat, $\text{WO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{NH}_3$, erhält man aus Natrium-parawolframat, Hydroxylaminchlorhydrat und starkem Ammoniak beim Verdunsten in farblosen Tafeln. Dieses Salz entspricht dem bisher noch nicht erhaltenen normalen Ammonwolframat, $\text{WO}_3(\text{NH}_4)_2$, es ist aufzufassen als $\text{O}_3\text{W} < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{NH}_4\text{O} \end{smallmatrix}$.

Aus phosphoriger S. oder sekundärem Ammonphosphit erhält man auf ähnliche Weise ein *Ammonium-Hydroxylaminphosphit*, $\text{HPO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{NH}_3$, welches aus h. absol. A. in stark doppeltbrechenden Nadeln krystallisiert. Durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol.) auf sekundäres Natriumphosphit (1 Mol.) konnte ferner das in farblosen langen Nadeln krystallisierende sekundäre Hydroxylaminphosphit, $\text{HPO}_3(\text{NH}_4\text{O})_2$, dargestellt werden. Die Substanz verpufft beim Erhitzen mit grünlich-gelbem Licht unter Entwicklung von PH_3 . Während es bei der phosphorigen S. nicht gelang, zugleich mit Hydroxylamin fixes Alkali einzuführen, wurde durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf eine alkalische konz. wss. Lsg. von Kaliumhypophosphit ein *Kalium-Hydroxylaminhypophosphit*, $(\text{HPO}_3)_2(\text{NH}_4\text{O})_2\text{K}_2$, aus A. in derben Blättern, F. 86° , erhalten. Die Verb. ist in W. sl., in h. absol. A. ll. Beim Erhitzen der wss. Lsg. auf 90° findet unter Entflammung Bildung von PH_3 statt. Läßt man einen Überschufs von Hydroxylaminchlorhydrat auf die Lsg. von Kaliumhypophosphit wirken, so daß dieselbe s. wird, so erhält man das von SABANEJEFF beschriebene *Hydroxylaminhypophosphit* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 285; C. 97. I. 535). Die Konstitution der Kaliumverb. faßt man nach Ansicht der Vff. in Konsequenz der bei den folgenden Vanadinverb. gemachten Erfahrungen am besten in der Weise auf, daß sich zunächst Hydroxylaminhypophosphit bildet, worin das saure

H-Atom des Hydroxylamins durch K ersetzt wird. Zwei Moleküle $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O}=\text{P}-\text{O}- \\ \text{H} \end{smallmatrix}$

$\text{NH}_2-\text{O}-\text{K}$ werden dann durch ein drittes Mol. Hydroxylamin unter Aufrichtung der beiden an P doppelt gebundenen O-Atome zu Hydroxylgruppen mit einander verbunden, so zwar, daß die Oximidogruppe die Bindung der beiden P-Atome übernimmt, im Sinne der Formel III.



Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und NH_3 auf Ammonmetavanadinat erhält man drei verschiedene *Ammonium-Hydroxylaminvanadinate*: 1. $\text{VdO}_5\text{N}_4\text{H}_{12}$, citronengelbe Blätter. $\text{VdO}_5\text{H}(\text{NH}_4\text{O})_2(\text{NH}_3)_2$. Wie die Verfasser aus dem Verhalten dieser Verbindung gegen schwefelsaure Vanadinsäurelösung, welche Stickoxyde entwickelt, schließen, muß hier das Hydroxylamin in anderer Weise gebunden sein, wie in den einfachen Hydroxylaminsalzen, welche durch das genannte Reagens quantitativ im Sinne der Gleichung: $2\text{NH}_2\text{O} + \text{O} = \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ oxydiert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 64; C. 98. I. 479.) Die Vff. nehmen daher hier ebenfalls an, daß die zwei an das Vanadin doppelt gebundenen O-Atome durch 2 Mol. Hydroxylamin so aufgerichtet werden, daß unter Eintritt von Vanadin-Stickstoffbindung zwei neue Hydroxylgruppen entstehen. Formel IV.

2. $\text{VdO}_5\text{N}_5\text{H}_{10}$. Feine, gelbe Nadeln, die durch Feuchtigkeit oder Kohlensäure sehr schnell zers. werden. Die Verb. enth. 1 Mol. Metavanadins., 3 Mol. Hydroxylamin und 2 Mol. NH_3 . 3. $\text{VdO}_5\text{N}_5\text{H}_{10}$. Sehr l. zersetzlich, konnte nur annähernd rein erhalten werden. — Bei der Einw. von NH_3 und Hydroxylaminchlorhydrat auf niobsaures Kalium, $\text{K}_5\text{Nb}_2\text{O}_{10} + 16\text{H}_2\text{O}$, entstand ein *Hydroxylamin-Niobat*, $\text{NbO}_5\text{N}_5\text{H}_{10}$, ein weißes, in W. fast unl. Verb., welche ein Mol. NbO_5H und 3 Mol. NH_3O enthielt. — Weitere Verss. mit Bors., Titans. und Molybdäns. sind im Gange. (Z. anorg. Chem. 18. 463—74. 18./4. [28./1.]. München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.)
MEYER.

A. Granger, *Ein Beitrag zum Studium der Metallphosphide* (vergl. C. 96. I. 641. 1094; II. 339. 530. 916; 97. I. 280. 456. 798. 1149). In einer ausführlichen Monographie bespricht Vf. nach einleitenden historischen Bemerkungen im allgemeinen Teile zunächst folgende Methoden zur Darst. der Metallphosphide. — I. Einw. des P auf die Metalle. II. Einw. des Phosphorwasserstoffs auf die Metalle. III. Einw. der Metalle auf Phosphors. u. Phosphate allein oder bei Ggw. von Kohle. IV. Reduktion der Phosphate und Phosphite durch Wasserstoff oder durch Kohle. V. Einw. des Phosphorwasserstoffs auf einige Metallverb. VI. Einw. des Phosphorwasserstoffs auf Aufsgg. von Metallen. VII. Einw. des P auf metallische Salze bei Ggw. von W. VIII. Einw. einiger Verb. des P auf die Metalle. Vf. bediente sich der Halogen- und auch Schwefelverb. des Phosphors. IX. Einw. des P auf einige Metallverb. X. Einw. des P und des Wasserstoffs auf einige Chloride und Oxyde.

Kapitel II. Eigenschaften der Phosphide. Die Phosphide, feste Körper, meist mit metallischem Glanz, beständig gegen H, N, werden beim Erwärmen meist zersetzt, von Halogen angegriffen, durch Sauerstoff, Salpeters. z. T. in Phosphate übergeführt. Vf. macht Angaben über die Dissociation der Diphosphide des Kupfers und Silbers in den Temperaturgrenzen von 250° bis ca. 600° .

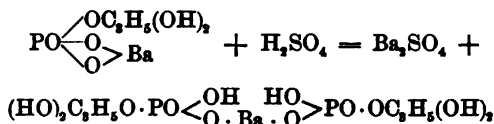
Kapitel III. Analyse der Phosphide. Vf. bestimmte in den Metallphosphiden die Metalle entweder elektrochemisch (so das Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Se, Sb, Pb) oder gewichtsanalytisch, den P als Phosphors.

Kapitel IV. Beschreibung der Phosphide. Analysenrein erhielt Vf. nach obigen Methoden noch folgende Phosphide: *Manganphosphid*, Mn_2P_3 , kleine, feine Nadeln. *Eisenphosphid*, Fe_2P_3 , graue Prismen. *Eisenssesquiphosphid*, Fe_3P_2 , kleine, graue Prismen. *Nickelsubphosphid*, Ni_2P , kleine, gelbliche Krystalle. *Nickelsesquiphosphid*, Ni_3P_2 , grau. *Kobaltsubphosphid*, Co_2P , graue, glänzende Nadeln. *Kobaltsesquiphosphid*, Co_3P_2 , schwarz. *Fünffachkupferphosphid*, Cu_5P_2 , hexagonale, graue Prismen. *Kupfersubphosphid*, Cu_2P , grau. *Cuprophosphid*, Cu_3P , graues Pulver. *Kupferdiphosphid*, CuP_2 , kleine, glänzende, prismatische Nadeln. *Quecksilberphosphid*, Hg_2P_2 , schöne, glänzende, hexagonale Krystalle. *Silberdiphosphid*, AgP_2 , grau. *Zinnsulfophosphid*, $\text{Sn}_2\text{S}_2\text{P}$, grauschwarz. *Goldphosphid*, Au_2P_3 , grau. *Chromprotophosphid*, CrP , grau. *Platinphosphid*, Pt_2P_3 . *Platindiphosphid*, PtP_2 , kleine, harte Körner. *Platinsubphosphid*, Pt_3P , grauer, metallischer Körper. Die Phosphide von K, Na, Mg, Al, Zn, Cd, Pb und des Bi durch Einwirkung der Halogenverb. des P auf die Metalle, resp. durch Einw. des P auf die Metallchloride rein und in guter Ausbeute zu erhalten, gelang nicht.

Nach ihrem Verhalten gegen P teilt Vf. die Metalle in drei Klassen ein: I. Al, Bi, Pb u. Hg verbinden sich nicht direkt mit P, u. nur vom Hg läßt sich ein beständiges Phosphid gewinnen. — II. Gold und Silber absorbieren direkt P unter B. leicht zersetzlicher Phosphide. — III. K, Na, Mg, Zn, Cd, Cu, Sn, Pt, Fe, Ni, Co, Or und Mn verbinden sich leicht mit P. Ihre Phosphide, besonders die der Eisen- gruppe, zeichnen sich durch ihre Beständigkeit aus. (Ann. Chim. Phys. [7] 14. 5 bis 90. Mai.)
ROTH.

J. Cavalier, *Über die Phosphorsäuredialkylester*. Dimethylphosphorsäure und Diäthylphosphorsäure, $\text{PO}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}$ und $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, erhält man aus P_2O_5 und den entsprechenden Alkoholen. Ihre gut krystallisierenden Bleisalze werden aus den Bariumsalzen gewonnen und durch H_2S zerlegt. Beide Verbb., ebenso wie die Dialkylphosphorsäure, $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, sind sauer gegen Methylorange und Phtalein und können mit NaOH oder Ätzbaryt titriert werden. Aus der Bestimmung ihrer Neutralisationswärme geht hervor, daß durch den Übergang vom Monoalkylester zum Dialkylester die schwächere Acidität neutralisiert worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1214—15. 25/4. Rennes. Faculté des sciences.) FROMM.

Adrian u. Trillat, *Über die sauren Phosphorglycerate*. Saure Phosphorglycerate kann man darstellen durch Titration der neutralen Salze mittels Helianthin:



oder durch doppelte Umsetzung der so gewonnenen Bariumsalze mit l. Sulfaten. Vff.

stellen so außer dem Bariumsalz auch noch das Zinksalz, $\left[\text{PO} \begin{array}{c} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5(\text{OH})_2 \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagup \text{O} \end{array} \right]_{\text{Zn}}$,

dar. Die sauren Phosphorglycerate sind ll. in W., können aus den Lsgg. durch A. gefällt werden, krystallisieren nicht und werden durch Kochen mit W. zersetzt. Vff. werden die sauren Phosphorglycerate zur Darst. von Salzen mit organischen Basen verwendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1215—18. 25/4.) FROMM.

Jules Joffre, *Über die Löslichkeit des Tricalciumphosphats und des Apatits in Wasser*. In einem Liter W. lösen sich 0,009 g Tricalciumphosphat, aber nur 0,002 g Apatit. In einem Liter mit CO_2 gesättigtem W. lösen sich 0,153 g Tricalciumphosphat, aber nur 0,014 g Apatit. Das W., welches die Wurzeln der Pflanzen bespült, enthält CO_2 und l. deshalb erhebliche Mengen der Phosphate. Tricalciumphosphat wäre nach obigen Ergebnissen dem Apatit als Düngemittel vorzuziehen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 372—75. 5/5.) FROMM.

P. Melikoff u. L. Pissarjewsky, *Hyperborate und Hypertitanate*. Von Salzen der Überborsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 678; C. 98. I. 1165) wurden noch dargestellt: $\text{NH}_4 \cdot \text{BO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Lamellenartige isotrope Krystalle; im trocknen Zustand sehr beständig; bei der Einw. verd. Schwefels. wird H_2O_2 , bei der Anwendung konz. S. Ozon erhalten; Salzs. entwickelt Cl; in wss. Lsg. — besonders beim Erwärmen — werden NH_3 u. O frei, während die Lsg. $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ enthält; das frisch gefällte, in W. zwl. Salz enthält 3 Mol. H_2O , nach 24-stündigem Trocknen über Schwefels. nur noch $\frac{1}{2}$ Mol. — $\text{Ba}(\text{BO}_3)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Weiße, wl. Flocken; zers. sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Entw. von O; das in W. ebenfalls wl. Ca-Salz zers. sich in wss. Lsg. viel rascher, als das Ba-Salz. — Die mit den betreffenden Sulfaten dargestellten Ni- u. Cu-Salze zerfallen sofort unter O-Entw. — Bei der Einw. von CoCl_2 auf Na-Hyperboratlag. entweicht O u. scheidet sich Kobalthyperoxyd, $\text{CoO}_2 \cdot \text{CoO}$, ab; analog geben Mn-Salze MnO_2 u. O. — Verbb. der Überbors. mit Metallhyperoxyden herzustellen, gelang nicht. — Die *Übertitansäure* bildet mit Hyperoxyden 2 Reihen von Salzen: basische $(\text{R}_2\text{O}_2)_2\text{TiO}_2$ u. neutrale $\text{R}_2\text{O}_2 \cdot \text{TiO}_2$. — $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{TiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Gelbes Pulver von nicht deutlich krystallinischer Struktur; bei der Einw. von verd. Schwefels. entsteht H_2O_2 , mit HCl entwickelt sich Cl. — $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Dünne, gelbe, seidenglänzende Prismen, in trockenem Zustand ziemlich beständig; verpufft beim Erwärmen; dissociiert in W. unter Entw. von NH_3 .

und O. — Die Darst. dieses Salzes beweist, daß auch das Ammoniumhyperoxyd (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 446; C. 98. I. 878) sich wie andere Superoxyde mit Übersäuren zu salzartigen Substanzen zu verbinden vermag. — $\text{BaO}_2 \cdot \text{TiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Gelbes Pulver. — Bei der Umsetzung des Na-Salzes mit Ni-Sulfat fiel ein hellgrünes Ni-Salz aus, bei der Einw. von CoCl_2 u. MnCl_2 entstanden, unter Entw. von O, Co- u. Mn-Superoxyd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 953—56. 9/5. [14/4.] Univ. Odessa.)

STELZNER.

H. Bischoff u. F. Foerster, *Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen*. Über die elektrolytische B. von Calciumchlorat aus Chlorcalcium ist noch wenig bekannt. Vff. haben diesen Prozeß im Anschluß an die Verss. von OETTEL (Z. f. Elektrochemie 1. 354, 474; C. 95. I. 592) über die elektrolytische B. von Chloraten näher studiert. Die Versuchsanordnung war folgende. Der Elektrolyt — eine neutrale Lsg. von CaCl_2 — befand sich in einer mit Gummistopfen verschlossenen Zersetzungszelle. Durch ersteren führte ein Gasableitungsrohr. Die Elektroden bestanden aus zwei Platinblechen (Anode = 30,1 qcm, Kathode = 21 qcm). Im Stromkreise waren eingeschaltet, Ampèremeter, Voltmeter, ein Kupfervoltmeter u. ein Knallgasvoltmeter. Die von letzteren entwickelten Gasmengen wurden mit den in der gleichen Zeit aus der Zelle austretenden verglichen. Aus den Ergebnissen der Gasanalysen wurde der Anteil der Stromarbeit berechnet, welcher an der Anode zur B. von Chlorsauerstoffsalzen führt u. davon der zur Reduktion des entstandenen Hypochlorits an der Kathode aufgewandte Anteil der Stromleistung abgezogen. Diese Differenz entspricht der wirklichen Stromausbeute an Chlorsauerstoffsalzen. Der Rest der Stromarbeit diente zur Abscheidung der Bestandteile des W.'s im gasförmigen Zustande. Am Schlusse des Vers. wurden die in der Zelle befindlichen Lsgg. mit arseniger S. auf ihren Gehalt an Hypochlorit, mittels Eisenvitriol u. Zurücktätieren mit KMnO_4 auf die Gesamtmenge des in Gestalt von Hypochlorit u. Chlorat in ihnen vorhandenen Sauerstoffes untersucht u. die gefundenen Beträge zur Best. der mittleren Stromausbeute mit der im Kupfervoltmeter abgeschiedenen Kupfermenge verglichen.

Es wurde zunächst in dieser Weise der Vorgang bei der Elektrolyse einer neutralen CaCl_2 -Lsg. mit dem bei der Elektrolyse einer alkalischen KCl -Lsg. von äquivalentem Cl-Gehalt in Vergleich gestellt, wobei sich in Bestätigung der Angabe von OETTEL eine ungleich bessere Stromausbeute bei ersterer ergab. Infolge des Zusatzes von freiem Alkali ist die Wasserzersetzung bei der KCl -Lsg. sehr erheblich höher, ebenso aber auch die Reduktionswirkung des Stromes. Letzterer Umstand ist nicht in der verschiedenartigen elektrolytischen Dissoziation von CaCl_2 und KCl , resp. des sich bildenden Hypochlorits begründet, (KCl zerfällt nur in K und OCl , CaCl_2 kann in Ca, OCl u. CaOCl zerfallen), denn anderenfalls müßte sich eine Chlorbariumlg. der Chlorcalciumlg. analog verhalten, was nach den Feststellungen der Vff. nicht der Fall ist, vielmehr ist die geringe Reduktionswirkung des Stromes, welche sich eben speziell bei der Chlorcalciumlg. zeigt, darauf zurückzuführen, daß das awl. Calciumhydrat die Kathode mit einer dünnen Schicht überzieht und so ein der Reduktion des zunächst entstehenden Hypochlorits entgegen stehendes Diaphragma geschaffen wird. Das Calciumhydrat verdankt seine Entstehung der sich sehr leicht vollziehenden hydrolytischen Spaltung des Hypochlorits. Freies Chlor entweicht dabei nur in geringer Menge, der Hauptteil bleibt als unterchlorige S. in Lsg. Bei der Elektrolyse in neutralen Lsgg. werden, wie Vff. feststellen, neben Chlorat nicht unerhebliche Mengen Perchlorat gebildet. — Weitere Verss. der Vff. bezwecken die Feststellung der für die Chloratbildung günstigsten Stromdichte u. Lösungskonzentration. Es ergibt sich, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Stromausbeute sowohl mit der Konzentration des Elektrolyten, als auch mit der Stromdichte stark abnimmt. Die Konzentration soll mindestens 10% CaCl_2 betragen, die Anodenstrom-

dichte etwa 10 Amp./qdm., die Kathodenstromdichte soll mindestens doppelt so groß sein. Ferner ist es im Interesse eines ökonomischen Stromverbrauchs von Wichtigkeit, den Elektrolyten auf 50° zu erwärmen. Infolge der erwähnten Abscheidung von Calciumhydrat an der Kathode tritt nämlich ein erheblicher Übergangswiderstand auf, welcher die zur Erzielung einer bestimmten Stromdichte erforderliche Spannung erheblich erhöht. Bei höherer Temperatur wird dieser Widerstand, indem das Diaphragma sehr dünn wird, so gering, daß er nicht mehr ins Gewicht fällt, allerdings sinkt die Stromausbeute an Calciumchlorat gegenüber den bei niedrigerer Temperatur gefundenen Werten ein wenig. — Im ganzen geht aus den Unterss. der Vff. hervor, daß mit Berücksichtigung der hier angedeuteten Verhältnisse die Chloratdarst. aus Calciumchlorid, infolge der erheblich größeren Stromausbeute eine wesentlich vorteilhaftere zu sein scheint, als die Chlorkaliumelektrolyse. Weitergehende theoretische Schlussfolgerungen wollen Vff. vorläufig aus ihren Resultaten nicht ziehen. (Z. f. Elektrochemie 4. 464—70. 20/4. [8/4.] Dresden. Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) MEYER.

G. Urbain, *Über eine neue Methode der Fraktionierung der Yttererden.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 376—81. — C. 98. I. 879.) FROMM.

G. Urbain, *Über die Natur des Didyms, welches das Yttrium als Monaxitsand begleitet.* Das Didym, welches sich mit den ersten Fraktionen bei der Krystallisation der Äthylsulfate der Yttererden ausscheidet, zeigt alle Charakteristika des Neodyms, wie bereits BOUDOUARD angiebt, ist aber noch stark mit anderen seltenen Erden vermischt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 381—82. 5/5.) FROMM.

O. Boudouard, *Über das Neodym.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 382—84. — C. 98. I. 983.) FROMM.

W. Muthmann und H. Rölzig, *Über die Löslichkeit des schwefelsauren Ceroyduls in Wasser.* Bei der Trennung der sogenannten Ceritmetalle: Cer, Lanthan, Didym, spielt die Löslichkeit gewisser Salze eine große Rolle. Da dieselbe aber bisher nur ungenügend studiert ist, stellen Vff. sich die Aufgabe, genaue Löslichkeitsbestimmungen der verschiedenen Hydrate der in Frage kommenden Salze auszuführen, und die Trennungsmethoden auf eine sichere theoretische Grundlage zu stellen. Sie beginnen mit dem Cerosulfat. Dasselbe wurde aus schwedischem Cerit dargestellt. Die Oxalate der Erden wurden geglüht, das Oxydgemisch in HNO_3 gel. und das Cer als Ceriammoniumnitrat, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, ausgefällt. Durch Kochen mit A. wurde reduziert, aus der Lsg. das Oxalat gefällt und letzteres zu Dioxyd verglüht. Dasselbe war vollständig weiß, also didymfrei. Es wird durch Wasserstoff bei Glühhitze nicht reduziert, wie andere Angaben besagen, auch nicht verändert beim Kochen mit HNO_3 , HCl oder verd. H_2SO_4 unter Zusatz von A. oder SO_2 . Jodkalium reduziert dagegen langsam unter Jodabscheidung. Die Überführung in Cerosulfat geschieht durch Eindampfen mit konz. H_2SO_4 . Von den in der Literatur erwähnten fünf Hydraten des Cerosulfats (mit 5, 6, 8, 9 und $12\text{H}_2\text{O}$) konnten Vff. nur 3 erhalten, nämlich: 1. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Luftbeständige, prismatische, büschelförmig angeordnete Krystalle, wahrscheinlich monoklin. Dieses Hydrat entsteht immer, wenn die Temperatur der wss. Lsg. über 74° ist. — 2. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Einzelne rhombische Pyramiden, welche beim Eindunsten von Cerosulfatlsgg. zwischen 30 und 74° entstehen. — 3. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ entsteht in haarfeinen Nadeln neben dem Oktohydrat, wenn man Cerosulfatlsgg. bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läßt. Am bequemsten erhält man es beim Eintragen von wasserfreiem $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ in Eiswasser unter Schütteln. — Hierbei l. sich über 20 Tle. des Anhydrids, bis plötzlich unter Opalisieren der Fl. die Ausscheidung des Dodekahydrats beginnt.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen wieder:

$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$	
t, Grade	Gewichtsteile auf 100 Teile H_2O	t, Grade	Gewichtsteile auf 100 Teile H_2O	t, Grade	Gewichtsteile auf 100 Teile H_2O
100	0,775	0	19,10	0	21,40
80	1,71	18	17,32	13	18,44
60	3,45	30	16,13	14	16,22
50	5,56	50	12,48	—	—
40	8,20	60	9,40	—	—
—	—	70	4,24	—	—

Bei allen drei Hydraten nimmt also die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab. Die Resulte sind in einem Kurvendiagramm graphisch wiedergegeben. Aus der Diskussion derselben kann hier nur mitgeteilt werden, daß die Umwandlung des Pentahydrats in das Oktohydrat und umgekehrt bei 72° vor sich geht. Die gesättigte Lsg. enthält dann 2,4 Tle. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ auf 100 Tle. H_2O . Der Umwandlungspunkt des Okto- in das Dodekahydrat liegt bei 27,5°; die Konzentration der Lsg. ist dann 16,2 Tle. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ auf 100 Tle. W. Beide Punkte wurden experimentell verifiziert.

Das Verhalten des wasserfreien Cerosulfats, welches bei der Auflösung auffallende Ähnlichkeit mit dem von BAKHUIS-ROOZEBOOM untersuchten wasserfreien Thoriumsulfat zeigt, (s. unter Darst. des Dodekahydrats) wurde, da stabile Systeme mit dem Anhydrid erst über 100° existenzfähig sind, wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht verfolgt. — Zum Schluß wenden sich Vf. gegen die Ansichten, welche NICOL (Z. anorg. Ch. 15. 397; C. 98. I. 303) über das Phänomen der Übersättigung und ihre Abhängigkeit von der Krystallform entwickelt hat. (Z. anorg. Ch. 16. 450—62 16/4. [25/1.] München. Lab. der Kgl. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

Ch.-Ed. Guillaume, *Untersuchungen über das Nickel und seine Legierungen*. Forts. von S. 1016. (Arch. Sc. phys. Genève 5. [4] 305—30. 15/4.) MEYER.

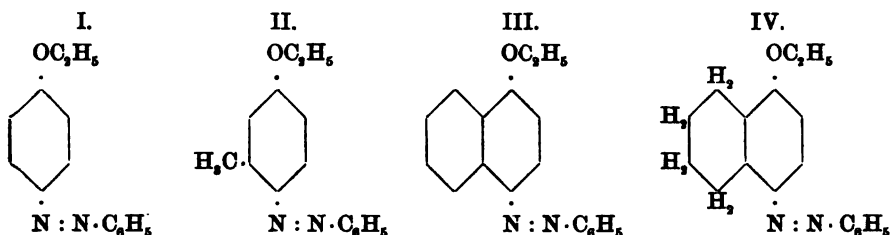
Organische Chemie.

L. Claisen, *Notiz über eine neue Bildungsweise der organischen Säurecyanide*. Bei der Acylierung organischer Verbb. unter Anwendung von Säurechloriden ist es vorteilhaft, worauf der Vf. auch schon hingewiesen hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 3182; LIEBIG's Ann. 291. 61. 106. 297. 64. 67; C. 95. I. 82. 96. I. 1192. 97. II. 633), die freiwerdende Salzs. durch trockne Alkalicarbonats oder (besser) tertiäre organische Basen sofort zu neutralisieren; nach diesem Verf. läßt sich auch die Blaus. acylieren, wodurch eine neue, bequeme und ergiebige Methode zur Darst. von Säurecyaniden gegeben ist. Man hat zu diesem Zwecke die Blaus. mit dem Säurechlorid zu mischen und der äther. Lsg. langsam Pyridin zuzufügen. — Erprobt wurde das neue Verf. am Benzoyloyamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$; verfuhr man hierbei so, daß man die Blaus. mit dem Pyridin mischte und das Säurechlorid zugeb, so bildete sich fast nur das Dibenzoyldicyanid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2$, von WACHE (J. pr. Chem. [2.] 39. 260; C. 89. I. 624) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1023—24. 9/5. [18/4.] Chem. Inst. d. Univ. Kiel.) STRELNZ.

P. Jacobson und Andrew Turnbull, *Untersuchungen über Reduktionsprodukte von Azoverbindungen. VIII*. Die systematische Unters. der Homologen u. Äthoxyderivate des Benzolazophenetols (I.) bezüglich ihres Verhaltens bei der Reduktion mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ durch P. JACOBSON u. dessen Schüler (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 98:

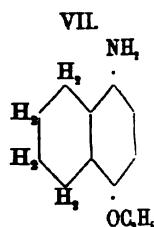
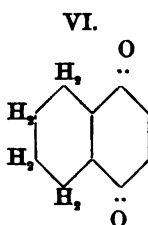
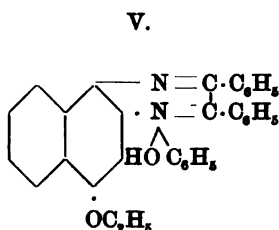
26. 681. 689. 699; *LIEBIG's Ann.* **287.** 98; *C.* **92.** I. 707; **93.** I. 831. 885; **95.** II. 715. 765) führte zu der Erkenntnis, daß eine zur Azogruppe o-ständige CH_3 - oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ -Gruppe die Orthosemidinumlagerung erschwert. Jetzt hat sich noch folgendes ermitteln lassen: Läßt man an die Stelle der für die Orthosemidinbildung ein räumliches Hindernis bedeutenden CH_3 -Gruppe — z. B. im Benzolazo-m-kresetol (II.) — den Rest eines Benzolkernes treten, d. h. geht man zum Benzolazo- α -naphtholäthyläther (III.) über, so findet man, daß hierdurch die Orthosemidinbildung begünstigt wird; erweitert man jedoch diesen Benzolrest durch Hydrierung, d. h. wendet man sich zum Benzolazo-ar.-tetrahydro- α -naphtholäthyläther (IV.), so wird die Orthosemidinbildung wieder stark vermindert; vgl. im übrigen die folgende Tabelle:

	Ortho- semidin. Prozente	Para- semidin. Prozente	Spaltung. Prozente	Prozente des Orthosemidins, bezogen auf die Gesamtmenge der Um- lagerungsbasen
I. Benzolazophenetol .	57	13	25	81
II. Benzolazo- m-kresetol . . .	32	32	32	50
III. Benzolazo- α -naphthol . . .	64	0	18	100
IV. Benzolazo-ar.- α -te- trahydronaphthol- äthyläther. . .	41	38	16	52

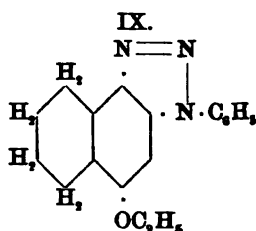
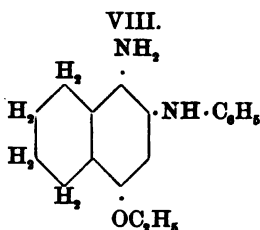


Experimenteller Teil. Die früher (vergl. *LIEBIG's Ann.* **287.** 106) gehegte Vermutung, daß in einigen Fällen Orthosubstituenten die Orthosemidinbildung nicht nur sehr erschweren, sondern auch ganz verhindern können, ist nicht zutreffend; auch beim Benzolazo-m-kresetol (II.) u. dem o-Toluolazophenetol entstehen reichliche Mengen Orthosemidin; doch bedingt der Eintritt einer CH_3 -Gruppe in die o-Stellung in allen Fällen einen starken Rückgang der Ausbeute an Orthosemidin. — Zur Erkennung der Orthosemidine in Gemischen mit Parasemidinen hat sich die Nitritprobe (d. h. die Abscheidung unl. Azimide) nicht immer als zuverlässig erwiesen; für die quantitative Trennung ist stets die Rk. mit Ameisens. vorzunehmen. — Auch nach dem Verf. von WITT (*Ber. Dtsch. chem. Ges.* **25.** 1013; **27.** 2351; *C.* **92.** I. 748; **94.** II. 680), welcher in alkoh. Lsg. mit SnCl_2 , ohne Zusatz von HCl , reduzierte, werden im wesentlichen die gleichen Resultate erhalten, als wenn man nach JACOBSON in Ggw. von konz. HCl arbeitet. — *Äthoxyphenylnaphthostilbazoniumhydr-oxyl* (IV.), dessen Chlorhydrat von WITT u. CHR. SCHMIDT (*Ber. Dtsch. chem. Ges.* **25.** 1017; *C.* **92.** I. 748) bereits beschrieben wurde, krystallisiert aus $\text{CHCl}_3 + \text{A.}$ in intensiv gelben, rechtwinkligen Tafeln vom F. 175—178°. — Zur Darst. des ar.-

Tetrahydro- α -naphthols, $C_{10}H_{11} \cdot OH$, ändert man die von BAMBERGER u. BORDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 215; C. 90. I. 482) gewählten Bedingungen vorteilhaft in der Art ab, daß man 50 g in 1050 g wasserfreiem Amylalkohol gel. α -Naphthol zunächst mit 90 g Na in der Siedehitze reduziert, dann in ca. 200 ccm k. W. eingießt, die alkoh. Lsg. abhebt, durch Erhitzen auf 130° wasserfrei macht, den hierbei abdest. Amylalkohol (ca. 150 ccm) durch frischen ersetzt u. hierauf die sd. Fl. nochmals zu 90 g Na giebt. — Bei der Bereitung des von BAMBERGER und BORDT bereits kurz beschriebenen *Benzolazo-ar.-tetrahydro- α -naphthols*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_{11} \cdot OH$, erhält man als Nebenprod. ein *Tetrahydronaphtholdisazobenzol*, $HO \cdot C_{10}H_9(N : N \cdot C_6H_5)_2$. Krystalle aus Eg., F. 156°; sll. in k. Bzl.; zll. in h. A. — Der Monoazokörper existiert in zwei Modifikationen: Beim Umkrystallisieren aus A. bilden sich bald rotgelbe Stäbchen, bald metallglänzende, kantharidengrüne Täfelchen; beide Formen schm. bei 144–145°, doch verlieren die grünen Krystalle bereits oberhalb 100° ihren Glanz und sind bei 120° völlig orangerot geworden; die in Lg. wenig, sonst ll. Substanz l. sich in konz. Schwefels. mit tief braunroter Farbe. Daß die Verb. ein p-Oxyazokörper ist, ließ sich durch die Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ unter Zusatz von etwas A. nachweisen: es entstand 4-Aminotetrahydro- α -naphthol, welches bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 +$ verd. Schwefels. das *Tetrahydro- α -naphthochinon* (VI.) von BAMBERGER u. LINGFELD

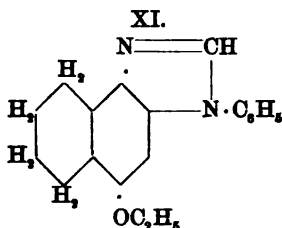
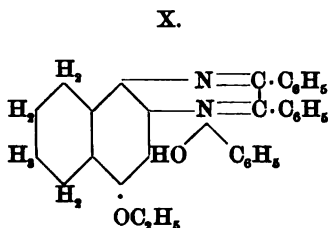


(Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1131; C. 90. I. 1026) ergab. — Die Äthylirung des Benzolazotetrahydronaphthols gelang — im Gegensatz zu den von WITT und DEDERING bei dem nicht hydrierten Analogon gemachten Erfahrungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2655; C. 98. I. 109) — mittels C_2H_5J in A. in Ggw. von Na-Äthylat leicht durch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler. Der *Äthyläther* (IV.) kommt aus A. in goldglänzenden, orangeroten Balken vom F. 91,5° heraus, ist ll. in A., Ä., Bzl., $CHCl_3$, Eg. und l. sich in konz. Schwefels. mit tief braunroter Farbe. — Die durch Reduktion erhaltenen Semidine wurden mit Benutzung des Umstandes getrennt, daß das Chlorhydrat des Orthosemidins, im Gegensatz zu dem des Parasemidins, von W. dissociiert wird. — Als Spaltungsbasis wurde, neben Anilin, der *p-Amido-ar.-tetrahydro- α -naphtholäthyläther* (VII.) erhalten. Farblose, ll. Nadeln aus PAa., F. 60°; die

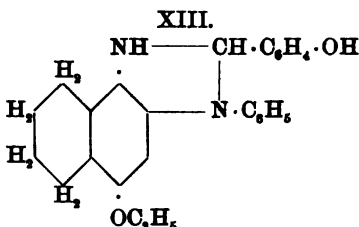
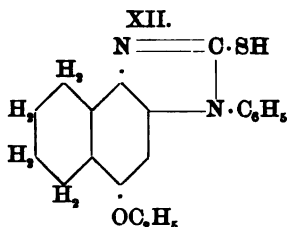


salzsaure Lsg. wird von Nitrit lila gefärbt; die wss. Lsg. färbt sich mit Chlorkalk schwach rötlich; beim Kochen mit CrO_3 -Mischung tritt Chinongeruch auf. — Das Orthosemidin, *Amido-4-amido-3-äthoxy-1-naphthalintetrahydrin-5,6,7,8* (VIII.)

krystallisiert aus Lg. in Blättchen oder Nadeln, die sich an der Luft allmählich rosa färben; F. 168—169°; zwl. in Lg., Ä.; mälsig l. in A.; ll. in Bzl.; aus der nach Zusatz von Nitrit rotviolettten salzsauren Leg. fällt nach einiger Zeit ein roter Nd. aus; FeCl₃ erzeugt in der salzsauren Leg. eine rotviolette Färbung, die nach Zusatz von konz. HCl in Orange übergeht, später scheidet sich das Anilidotetrahydronaphtochinon (s. u.) ab. — Das mittels Amylnitrit gewonnene *Aximid* (IX.), farbl., schiefwinklige Tafeln aus A. vom F. 125—126°, ist sublimierbar u. l. sich in A., Lg., Eg. leicht, in Salzs. nur wenig. — Die Stilbazoniumbase, *Phenyläthoxytetrahydronaphtostilbazoniumhydroxyd* (X.), wird aus VIII. durch Kondensation mit Benzil, C₆H₅·



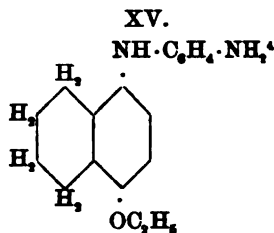
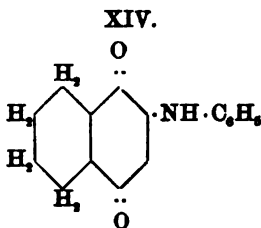
CO·CO·C₆H₅, erhalten; gelbe Stäbchen aus CHCl₃ + A., F. 151,5°; ll. in Ä., Bzl., CHCl₃; wl. in A.; die verd. alkoh. Leg. ist schwach gelb und fluoresziert grünlich; auf Zusatz von HCl verschwindet die Fluoreszenz, u. die Fl. färbt sich intensiv gelb; die kirschrote Leg. der Base in konz. Schwefels. wird durch Wasserzusatz gelb. — Die durch vierstündiges Kochen mit wasserfreier Ameisens. bereitete *Methenylverbindung* (XI.) krystallisiert aus A. in schimmernden, rechteckigen, dünnen Blättchen vom F. 139°; ll. in Ä., Lg., Bzl. — Chlorhydrat, Nadelchen. — Das krystallinische Nitrat ist wl. — CS₂-Derivat (XII.) bildet sich beim viertägigen Kochen der Base mit gleichen Teilen CS₂ und A. Krystalle aus CHCl₃ + A., F. 269—270°; ll. in CHCl₃; mälsig l. in Bzl.; swl. in A.; fast unl. in Lg., Ä. — Das durch vierstündiges Kochen des Orthosemidins mit Salicylaldehyd in alkoh. Leg. gewonnene *Oxybenzylidenderivat* (XIII.) krystallisiert aus A. in gelben, schräg abgestumpften Stäbchen vom F. 130—131°;



sl. in CHCl₃, Bzl.; ll. in Ä.; zll. in h. Methyl- u. Äthylalkohol, Lg.; reduziert frisch gefälltes HgO beim Kochen in alkoh. Leg. und geht dabei in eine farblose Stäbchen vom F. 168° bildende Verb. über, die wahrscheinlich das zugehörige Salicylsäurederivat ist. — Von FeCl₃ wird das Orthosemidin zum *β-Anilिनotetrahydro-α-naphtochinon* (XIV.) oxydiert; braunrote, glänzende Flitter mit metallischem Reflex aus A., F. 164°; ll. in Eg., Bzl., CHCl₃; zwl. in Ä.; wl. in Lg.; die intensiv blaue Leg. in NaOH entfärbt sich bald unter Abscheidung eines roten Nd.; die Leg. in konz. Schwefels. ist in der Kälte blau, wird beim Erwärmen farblos und dann rot.

Das bei der Reduktion des Benzolazo-ar.-tetrahydro-α-naphtoläthers entstehende Parasemidin, *p-Amidophenyl-p-äthoxytetrahydro-ar.-α-naphtylamin* (XV.), krystallisiert aus Lg. in Stäbchen, schm. bei 87—88°, ist ll. in A., mälsig l. in Ä., sl. in Bzl.,

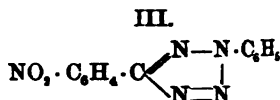
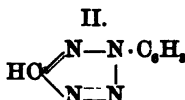
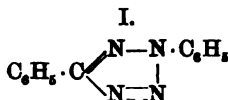
zwl. in Lg. und färbt sich an der Luft bläulich; sein Sulfat ist in k. W. wenig, sein Chlorhydrat leichter l. — Beim Zufügen von Nitrit zur verd. salzs. Lsg. der Base zeigt sich eine blaue, dann grünliche und schließlich goldgelbe Färbung, ohne daß sich ein Nd. abscheidet. — FeCl_3 färbt die verd. salzs. Lsg. tiefblau; auf Zusatz von konz. HCl geht die Farbe der Fl. durch Grün in Goldgelb über. — Beim Kochen



der Base mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ tritt Chinongeruch auf. — Von PbO_2 wird die äth. Lsg. des Parasemidins rot gefärbt; der beim Abdampfen hinterbleibende rote Rückstand giebt mit Eg. eine tiefblaue Lsg., die durch Zn-Staub entfärbt wird. — Acetylprod., $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$, Blättchen aus A., F. 177—178°; all. in Eg., CHCl_3 ; ll. in A.; wl. in Ä., Lg. — Sulfoharnstoff, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5)_2$, durch Kochen der Base mit OS_2 in alkoh. Lsg. dargestellt. Blättchen aus $\text{CHCl}_3 + \text{A.}$, F. 201°; swl. in A.; wl. in Lg., Ä.; mäßig l. in Bzl.; ll. in CHCl_3 ; die sd. alkoh. Suspension färbt sich beim Kochen mit HgO blau, während Hg abgeschieden wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 890—906. 9/5. [April.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

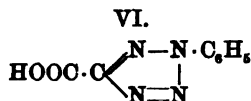
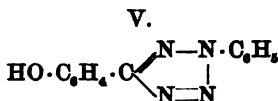
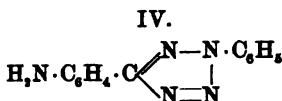
STELSENER.

Edgar Wedekind, *Über den Abbau des Diphenyltetrazols zum Bladin'schen N-Phenyltetrazol*. Die vom Vf. gehegte Erwartung, daß dem stabilen Diphenyltetrazol (I.; Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1848; 31. 473; C. 96. II. 538; 98. I. 846. ein ebenfalls stabiles Monophenyltetrazol entsprechen würde, hat sich nicht erfüllt: bei der Aboxydaton wurde das labile Phenyltetrazol von BLADIN (II.) erhalten. — *o-Oxybenzalamidoguanidin*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$, wurde in Form seines Acetats, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$, erhalten, als Amidoguanidinnitrat und Salicylaldehyd in alkal. Lsg. kondensiert wurden, und man das Reaktionsprod. mit Essigsäure übersättigte. Glänzende Krystalle aus Bzl. + A., F. 191—192°; ll. in w. W., Ä.; wl. in Bzl., Aceton, CHCl_3 , Lg.; die wss. Lsg. wird von FeCl_3 grün gefärbt. — Das durch Kuppelung mit Benzoldiazoniumsalzen gewonnene Prod. [rote Krystalle aus A.



vom F. 176—177°, *1-Oxyguanazylbenzol*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$ (?) ergab, mit konz. Salpeters. bei 85° oxydiert (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 450; C. 97. I. 648), an Stelle des zu erwartenden Oxydiphenyltetrazols (V.) eine rote Substanz, deren K-Salz gelbbraune, sehr explosive Spießse bildete. — Das künstl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 473; C. 98. I. 846) beschriebene *p*-I-Nitrodiphenyltetrazol (III.) liefs sich mit $\text{SnCl}_4 + \text{HCl}$ zum *p*-I-Amidodiphenyltetrazol (IV.) reduzierte. Farblose Prismen aus Ä., verd. A. oder Aceton, F. 156°; wl. in Lg., Eg.; unl. in W.; die Salze sind in W. wl. — Chlorhydrat, lange Nadeln. — Nitrat, kleine Krystalle. — Acetat, sternförmig gruppierte Nadeln. — Sulfat, schwach grau gefärbte Prismen. F. 224—225°. — Die diazotierte Amidoverb. lieferte beim Verkothen das *p*-I-Oxy-

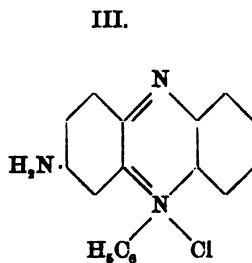
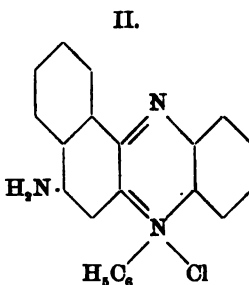
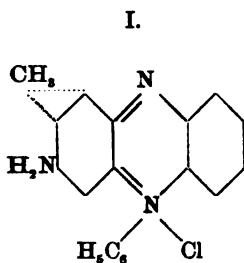
diphenyltetrazol (V.), glänzende Nadeln aus Ä. oder W., F. 190—191°; l. in Bzl., A., Aceton, CHCl_3 , Eg., Alkalien, w. Ammoniak; wl. in k. W., Lg., konz. Salpeters. — Zum Aboxydieren des Benzolkernes I. wurde die Amidoverb. IV. zunächst mit Salpeters. bis zur Lsg. gekocht u. dann mit KMnO_4 oxydiert; es resultierte die *Phenyl-*



tetrazolcarbonsäure (VI.), die aus W. mit 1 Mol. H_2O krystallisierte, bei 137—138° schm. und beim Erhitzen auf 150—170° unter CO_2 -Entw., den Angaben BLADIN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 2908) gemäß, in das *Phenyltetrazol* (II.) überging. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 942—48. 9/5. [23/4.] Chem. Lab. des Polytechnikums. Riga.)

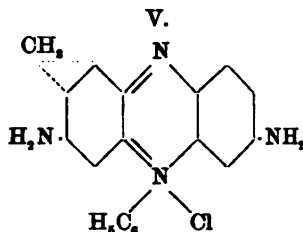
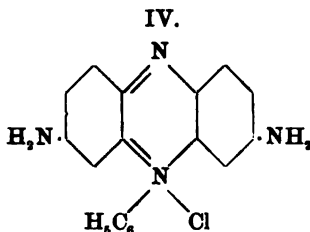
STELZNER.

F. Kehrmann und Alexander Wetter, Über Aposafraanine und Azoniumverbindungen aus Tolusafranin. Nach dem Verf., welches früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2316; C. 96. II. 1108) zum Abbau des Phenosafranins zum Aposafraanin u. Phenylphenazonium gedient hat, haben die Vff. jetzt ein Tolusafranin von GEIGY & Co. untersucht. Hierbei ergab sich, daß das scheinbar einheitliche, derbe, metallisch grün glänzende Krystalle bildende Chlorhydrat ein Gemisch von mindestens zwei, wahrscheinlich aber drei Homologen bzw. Isomeren darstellte. — Durch Diazotierung u. Einw. von A. wurde aus dem Tolusafranin zunächst eine NH_2 -Gruppe entfernt, dann wurde das Gemisch der erhaltenen methylierten Aposafraanine in Chlorhydrate verwandelt u. durch Krystallisieren aus W. getrennt. Das *Chlorid des Monomethylaposafranins* (I.; ob die CH_3 -Gruppe in o- oder m-Stellung zum Azinstickstoff steht, ist unentschieden) scheidet sich auf Zusatz von 20% iger Salzs. zu seiner wss. Lsg. in Form hellbrauner, langer Nadeln aus, die in reinem W. zl., in HCl unl. sind; die blutrote alkoh. Lsg. fluoresziert stark hellrot; die gelblich grüne Lsg. in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von W. smaragdgrün, dann blutrot. — Die freie Base bildet glänzende, hellbraune Nadelchen u. zeigt in ihren Salzen mit denen des Rosindulins (II) die größte Ähnlichkeit. — Nitrat. Mkr. Nadelchen; wl. in W., fast unl. in verd. HNO_3 . — Pt-Salz, $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}) \cdot \text{PtCl}_4$. Rotbraune Blättchen; fast unl. in W. — Das *Chlorid des Acetylmethylaposafranins* entsteht beim Erwärmen des mit $\frac{1}{2}$ Mol. Na-Acetat vermischten Chlorids auf dem Wasserbade, bis die M. gelbbraun geworden ist. Gelbbraune, lange Nadeln; in W. und A. mit rotgelber, in engl. Schwefels. mit grünbrauner Farbe ll.; gegen Basen verhält es sich ganz anders, als sein niederes Homologes, die Acetylverb. des Aposafraanins (III).

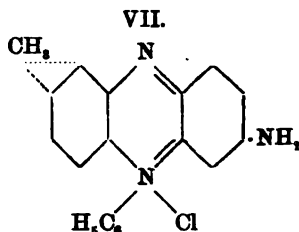
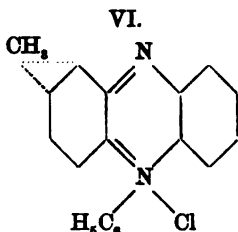


Während jenes durch NH_3 leicht in Phenosafraninchlorid (IV) übergeführt wird (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1565; C. 97. II. 352), liefert dieses nur geringe Mengen

des Tolusafraninchlorids (V) und wird der Hauptsache nach lediglich verseift zum Acetylmethylaposafranin (violettrote Nadelchen) u. weiterhin zum Methylaposafraninchlorid; etwas leichter substituierend wirken Anilin u. besonders Dimethylamin ein. Die Gründe für dieses abweichende Verhalten sind im nachstehenden Referat entwickelt. *Salze des Acetylmethylaposafranins*: Pt-Salz, $(C_{22}H_{20}N_2OCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ziegelrote, in W. unl. Krystallkörner. — Nitrat, $C_{22}H_{20}N_2O_4 + H_2O$. Braunrote Nadeln;

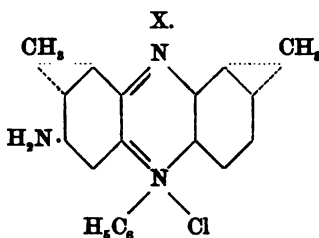
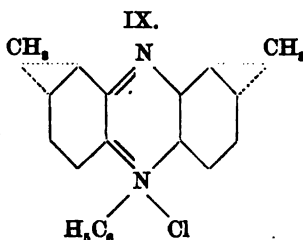
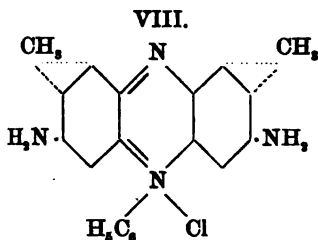


zll. in W., wl. in verd. Salpeters. — Behufs Überführung in Phenyltoluphenazonium versetzt man die Lag. des Methylaposafranins in konz. Schwefels. mit so viel W., daß dieselbe eben noch klar bleibt, fügt dann unter Kühlung tropfenweise Nitritlösung hinzu, bis die Farbe der Fl. von grün in blutrot übergegangen ist, und gießt dann in das doppelte Vol. A. ein. Versetzt man nach 2 Stunden das Reaktionsprod. mit gesättigter salzsaurer $FeCl_2$ -Lag., so scheidet sich das *Phenyltoluphenazonium* (VI) in Form des Salzes $C_{19}H_{16}N_2Cl \cdot FeCl_2$ ab. Braunrote, dicke Prismen aus Eg.: F. 150°; zll. in W.; in sd. Eg. mit gelbroter Farbe zll.; die grünbraune Lag. in konz. Schwefels. wird beim Verdünnen mit W. rotgelb. — Nitrat, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot NO_3$. Rotbraune Kryställchen aus A. — Bei der Einw. von NH_3 auf das $FeCl_2$ -Doppelsalz entsteht, wie die Theorie KEHRMANN's es voraussehen läßt, ganz vorwiegend das bereits beschriebene methylierte Aposafranin I; nur in ganz geringer Menge bilden sich die bronzeglänzenden, in verd. Salzs. ll. Nadelchen des isomeren Apotolusafraninchlorids VII. Dieses kann man durch Entamidieren und erneute Behandlung mit alkoh. NH_3 fast vollständig in die Verb. I. umwandeln.



Neben dem monomethylierten Phenosafranin fand sich in dem GEIGY'schen Tolusafranin noch ein dimethyliertes Safranin, ferner liefs sich die Ggw. einer dritten Verb. nachweisen, die sich durch eine sehr blautichige Nuance auszeichnete, deren Isolierung jedoch an ihrer zu grofsen Löslichkeit scheiterte. Das Vorhandensein des dimethylierten Safranins ergab sich daraus, dafs, nachdem aus dem oben erwähnten Gemisch der methylierten Aposafranine die Monomethylverb. entfernt war, bei dem darauf folgenden Herausnehmen auch der zweiten NH_2 -Gruppe durch Diazotieren: Eintragen in A. ein Dimethylphenylphenazoniumchlorid resultierte; da letzteres mit alkoh. NH_3 nur ein Dimethylaposafranin ergab, so mufs es symmetrisch gebaut sein; deshalb ist auch für das dimethylierte Safranin die symmetrische Formel VIII z. folgern. — *Salze des Dimethylphenylphenazoniums* (IX), $FeCl_2$ -Doppelsalz, $C_{20}H_{18}$.

$N_2Cl \cdot FeCl_2$. Große, hellbraune Blätter aus Eg; F. 190° ; all. in W.; swl. in k. A., k. Eg. mit goldgelber Farbe; Lsg. in konz. H_2SO_4 grünlichbraun, nach dem Verd. mit W. goldgelb. — Nitrat, $C_{10}H_{17}N_2 \cdot NO_3$. Dunkelgelbe Blätter aus A. + Ä.; zerfielich in A.; ll. in W. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{17}N_2Cl)_2PtCl_4$. Braungelbes Krystallpulver aus W. — *Dimethylaposafrarin* (X) entsteht beim Stehenlassen der konz.

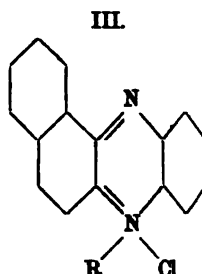
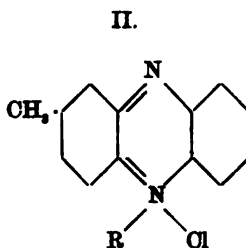
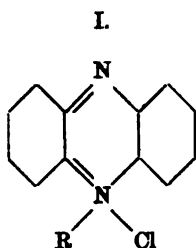


alkoh. Lsg. des Dimethylphenylphenazoniumeisensalzes mit konz. NH_3 . — Chlorid, $C_{20}H_{18}N_2Cl$. Tief dunkelbraune Nadeln, die in W. und A. mit fuchsinroter Farbe ll. sind; letztere Lsg. fluoresziert stark feuerrot. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{18}N_2Cl)_2PtCl_4$. Dunkelrotes, krystallinisches Pulver; zll. in sd. W. — Chlorid des Acetylderivates. Rotbraune Nadeln; in W. und A. mit gelblich blutroter Farbe all.; letztere Lsg. fluoresziert schwach ziegelrot; Amine wirken in alkoh. Lsg. leicht substituierend unter B. von Toluosafraninderivaten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 966—77. 9/5. [6/4.] Univ.-Lab. Genf.)

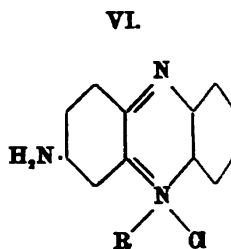
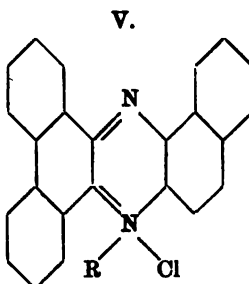
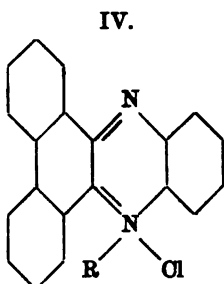
STELZNER.

F. Kehrman, *Über den Platzwechsel der orthochinoiden Doppelbindungen in den Azoniumkörpern und dessen Ursachen*. Eine Reihe von Thatsachen (vgl. auch das voranstehende Ref.) ist mit der Annahme nicht in Einklang zu bringen, daß die Lage der chinoiden Doppelbindungen im Molekül der Azoniumverb. eine unveränderlich feste ist, wenn man daran festhält, daß Aminbasen und Alkalien nur in chinoiden Kernen substituierend zu wirken vermögen. Vereinigt man mit dieser Thatsache die Auffassung der Azoniumverb. als Kombinationen von Chinon- und Hydrochinonderivaten, so gewinnt man in den Gesetzen, welche die gegenseitige Einw. der Chinone und Hydrochinone auf einander beherrschen, einen Anhalt dafür, auf welcher Seite des Mol. einer Azoniumverb. der Chinon-, und auf welcher der Hydrochinonrest sich befinden muß, d. h. wo die chinoiden Doppelbindungen in jedem einzelnen Fall liegen. Bezüglich der Chinone und Hydrochinone, sowie deren Beziehungen zu einander, muß man Folgendes berücksichtigen: Die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung, in Hydrochinone überzugehen, ist um so größer, je niedriger homolog und je negativer substituiert sie sind; umgekehrt ist die Oxydierbarkeit der Hydrochinone, d. h. ihr Bestreben, in Chinone überzugehen, um so größer, je größer ihr Molekulargewicht ist, und je positiver sie substituiert sind. Dem entspricht: Hydrothymochinon + Benzochinon giebt Thymochinon + Hydrobenzochinon; Tetrachlorhydrochinon + Trichlorchinon giebt Tetrachlorchinon + Trichlorhydrochinon;

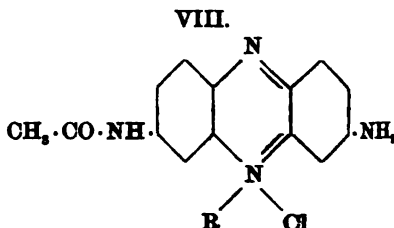
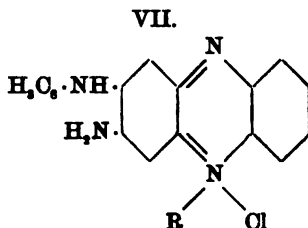
Brenzcatechin ist luftbeständig, Hydro- β -naphtochinon geht langsam, Hydrophenanthrenochinon rasch in Chinon über; Oxy- und Aminohydrochinone oxydieren sich äußerst schnell an der Luft, werden aber beständig durch Einführung von Säureresten. — Unter Berücksichtigung dieser Sätze ergeben sich mit Sicherheit die folgenden Formeln: *Phenylphenazonium* (I.), *Toluphenazonium* (II.), *Naphtaphenazonium* (III.),



Phenanthrophenazonium (IV.) und *Phenanthronaphtazonium* (V.). — Bei der Einw. von Aminen auf diese Verbb. werden folgende Rkk. beobachtet: *Phenylphenazonium* (I.) wird von NH_3 (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2317; C. 96. II. 1108) in *Aposafranin* (VI.) umgewandelt, letzteres von Anilin (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1713; C. 96 II. 486) leicht in die Verb. VII. übergeführt. Hebt man jedoch den stark basischen Charakter des amidosubstituierten Chinonkerns durch Acetylierung der NH_2 -Gruppe auf

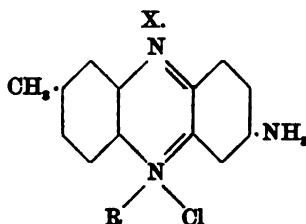
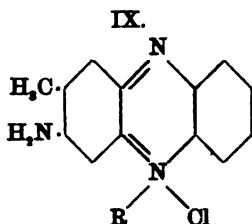


und läßt dann NH_3 substituierend einwirken (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1565; C. 97. II. 352), so wird ein *Acetylphenosafranin* gewonnen, dem Formel VIII. zu kommen muß, da Aminohydrochinone oxydabler sind, als Acetaminohydrochinone. Es ist mithin bei dieser Rk. ein Platzwechsel der o-chinoiden Doppelbindungen anzunehmen. — Das Verhalten des Phenyltoluphenazoniums (II.) gegen NH_3

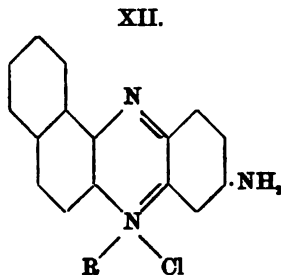
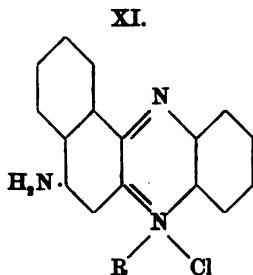


(vgl. das voranstehende Ref.) zeigt, daß die schwerere Toluolhälfte des Mol. ö. chinoiden Doppelbindungen fester anzieht, als die Hal.-Hälfte, doch ist diese größer

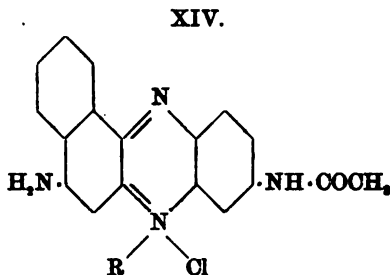
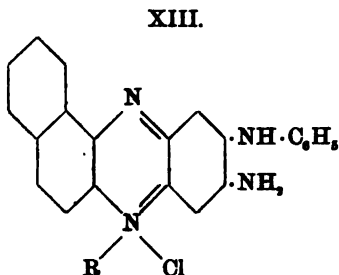
Anziehung nicht überwiegend genug, um eine Wanderung der chinoiden Bindungen und demzufolge eine Substitution auch des Bzl.-Kernes ganz auszuschließen; es mußten sich also zwei isomere *Toluaposafranine* bilden, jedoch vorwiegend die Verb. IX. und nur untergeordnet die Verb. X., welche nur unter gleichzeitiger Ver-



schiebung der Doppelbindungen zu stande kommen kann. — Beim Naphthophenazonium (III.) werden die chinoiden Doppelbindungen durch den bei weitem schwereren Naphtalinkomplex so fest angezogen, daß die Substitution durch Basen, d. h. die Bild. der *Rosinduline* (XI.), ausschließlich auf der Naphtalinseite erfolgt; auch wenn man den Einfluß der NH_2 -Gruppe durch Acetylierung schwächt, wird eine Substitution des Bzl.-Kernes noch nicht ermöglicht: Acetylrosindulin (l. c.) ist gegen Basen ganz indifferent. — Ganz anders liegen die Verhältnisse bei dem *Isoresindulin* (XII.) von NIETZKI und OTTO; da dieses von Anilin (Ber. Dtsch. chem.

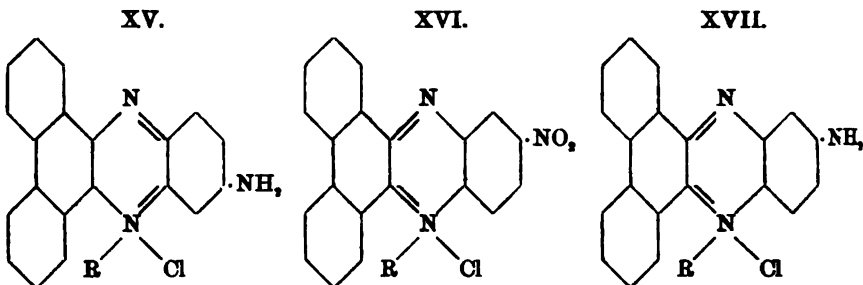


Ges. 29. 2757; C. 97. I. 46) im Bzl.-Kern unter B. der Verb. XIII. leicht substituiert wird, muß es die chinoiden Doppelbindungen auf der Bzl.-Seite enthalten, was auch der Thatsache entspricht, daß Aminobrenzcatechin oxydabler ist, als Hydro- β -naphtochinon. Hebt man jedoch die Wirkung der NH_2 -Gruppe durch Acetylieren auf, so wird, unter Platzwechsel der Doppelbindungen, Substitution des Naphtalinkernes

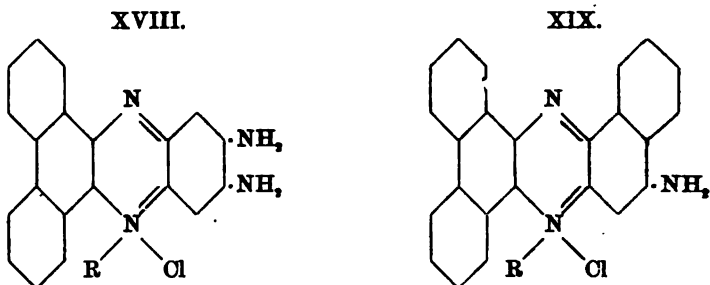


ermöglicht. Acetylisoiresindulin reagiert mit Aminen unter B. der Acetylverb. von Derivaten des *Naphthoposafrans* (XIV.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1566; C. 97.

II. 352). Beim Entamidieren des Isorosindulins (XII.) bildet sich bekanntlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2969; C. 97. I. 286) dasselbe Naphtphenazonium (III.), wie aus Rosindulin (XI.); mithin ist auch hierbei die Annahme einer Verlegung der Doppelbindungen in den Naphtalinkern notwendig. — Das Phenanthrophenazonium (IV.) wird von Basen, wenn auch schwierig, im Bzl.-Kern substituiert; die Entstehung der Verb. XV. ist wiederum nur unter Annahme eines Platzwechsels der Doppelbindungen denkbar; die Angreifbarkeit des Bzl.-Ringes in IV. durch Amine läßt sich durch Einführung elektronegativer Substituenten, z. B. der Nitrogruppe, ganz aufheben, durch Einführung basischer Reste, z. B. NH_2 , bedeutend erleichtern. Das Nitrophenanthrophenazonium (XVI.) wird also durch Amine nicht, das Aminophenanthrophenazonium (XVII.) dagegen, und zwar leichter, als Phenanthrophenazonium



selbst, unter B. der Verb. XVIII. angegriffen; hierüber wird von STOFFEL demnächst berichtet werden. — Das Phenanthronaphtazonium (V.) ist auf der Naphtalinseite durch Amine leichter substituierbar, als das Phenanthrophenazonium auf der Bzl.-Seite; bei der Einw. von Aminen entstehen mit größter Leichtigkeit rosindulinartige Farbstoffe, die sich von der Verb. XIX. ableiten.

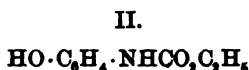
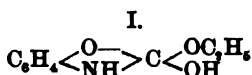


Auf die schwierige Frage, warum denn überhaupt Substitution durch Amine in einem Kern stattfindet, der vorher gar nicht chinoid war, antwortet Vf., daß man eine absolute Fixierung der chinoiden Doppelbindungen durch die jeweils begünstigte Hälfte des Moleküls nicht annehmen darf, daß man vielmehr ein Oscillieren der Azinstickstoffatome wird voraussetzen müssen, wodurch man zu einer Anschauung kommt, die der Theorie von KÉKULÉ über die oscillierenden Kohlenstoffatome im Benzolring (durch welche die Nichtexistenz zweier isomerer Reihen von Orthoderivaten erklärt wird) ähnlich ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 977–84. 9/5. [64] Univ.-Lab Genf.)

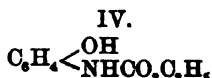
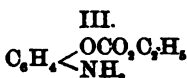
STELZNER.

J. H. Ransom, Über die Reduktion von Äthyl-o-nitrophenylcarbonat und über o-Oxyphenylurethan. Durch Reduktion von Äthyl-o-nitrophenylcarbonat hat BENDER eine Verb., F. 95°, erhalten, welcher er die Formel $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ zuschreibt.

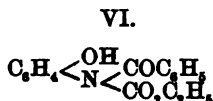
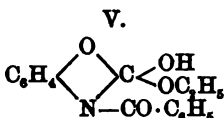
Da aber diese Verb. keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, so kommt Vf. zu der Meinung, daß ihr vielmehr eine der Formeln I. oder II. zukommen könne:



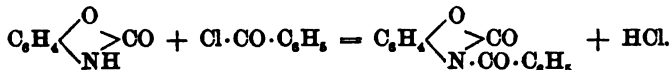
Für die Formel I. spricht die schon von BENDER beobachtete Thatsache, daß das Reduktionsprodukt leicht A. verliert unter B. von Carbonylaminophenol. Ferner zeigt sich aber, daß die nach BENDER bereitete Verb. trotz des abweichenden F. identisch ist mit dem *Oxyphenylurethan*, das GROEVNIK aus o-Aminophenol und Chlorkohlensäureester erhalten hat, und es erscheint ohne weiteres wahrscheinlich, daß die Verb. I. sowohl aus einem Prod. III. als aus einem Prod. IV. gleich leicht entstehen kann:



Durch Benzoylierung des Prod. I. erhält man ein Benzoat, dessen Benzoylgruppe an Stickstoff gebunden ist (V. oder VI.), und welches beim Erhitzen leicht A. verliert



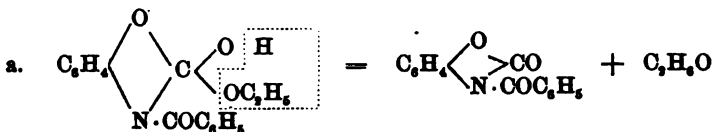
unter B. von Benzoylcarbonylaminophenol. Die letztere Verb. kann auch aus Carbonylaminophenol und Benzoylchlorid erhalten werden:



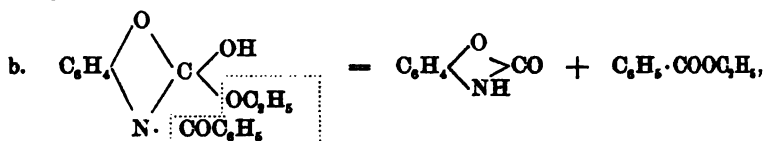
Diese Rkk., sowie die Thatsache, daß man dasselbe Benzoyloxyphenylurethan aus Benzoyl-o-aminophenol und Chlorkohlensäureester erhält, sprechen gleichfalls zu gunsten der Formel I. — Auch aus m-Nitrobenzoylchlorid und o-Oxyphenylurethan entsteht dieselbe Verb. wie aus Chlorkohlensäureester und m-Nitrobenzoyl-o-aminophenol. m-Nitrobenzoylchlorid u. Benzoyl-o-aminophenol liefern dagegen eine andere Verb. als Benzoylchlorid u. m-Nitrobenzoyl-o-aminophenol. Der leichte Ringschluss scheint demnach von der Reaktionsfähigkeit der Carboxäthylgruppe abzuhängen. Die entsprechenden Derivate des p-Aminophenols verhalten sich völlig normal, eine Thatsache, welche sehr für den Ringschluss bei den o-Verbb. spricht.

o-Nitrophenyläthylcarbonat, mit Zinn u. HCl bei guter Kühlung reduziert, liefert *Oxyphenylurethan*, F. 85° (die Angabe BENDER's F. 95° ist irrig), welches auch nach GROEVNIK aus o-Aminophenol und chlorkohlensaurem Äthyl erhalten werden kann. Die auf beiden Wegen dargestellte Verb. kann in alkal. Leg. zu demselben *Benzoyl-o-oxyphenylurethan*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, F. 75—76°, benzoyliert werden.

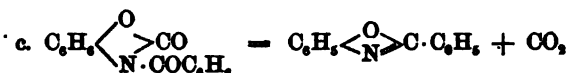
Dasselbe Benzoylprod., F. 75—76°, erhält man aus *Benzoyl-o-aminophenol*, F. 165 bis 167°, und Chlorkohlensäureäthylester in alkal. Fl. und kann es zu Benzoës. und dem Oxyphenylurethan verseifen. Beim Erhitzen zerfällt das Benzoyl-o-oxyphenylurethan nach den folgenden Gleichungen:



in A. und *Benzoylcarbonylaminophenol*, F. 173—174°, welches man auch durch Benzoylierung von Carbonylaminophenol erhalten kann:

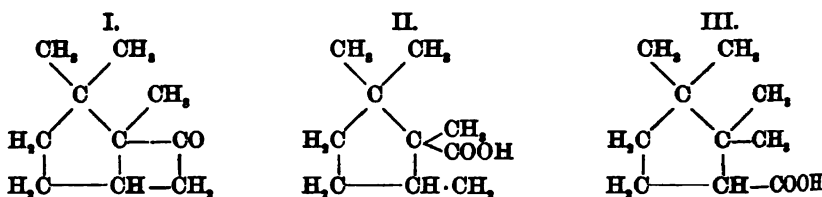


in Benzoesäureäthylester u. *Carbonylaminophenol*; endlich zerfällt das Benzoylaminophenol bei dieser Rk. zum Teil nach der Gleichung:

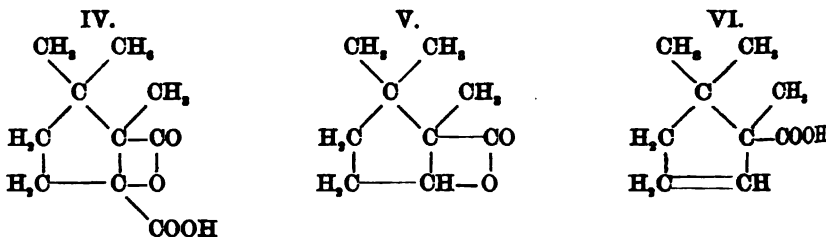


in CO₂ und *Benzoylaminophenol*, F. 101—102°. — Aus o-Anisidin und Chlorkohlensäureester in Ggw. von NaOH entsteht *Methoxyphenyläthylurethan*, O(CH₃O)C₆H₄·NH·COOC₂H₅, Kp.₇₆₀ 180—182°, welches durch Brom in CS₂-Lsg. in o-Methoxybromphenyläthylurethan, (CH₃O)·C₆H₃·Br·NHCO₂C₂H₅, weisse Krystalle aus Lg., F. 101,5 bis 102,5°, übergeführt wird. — Sowohl aus p-Nitrophenol u. Chlorkohlensäureäthylester in Ggw. von KOH, als auch durch Nitrierung von Phenyläthylcarbonat erhält man p-Nitrophenyläthylcarbonat, NO₂·C₆H₄·O·COOC₂H₅, weisse Nadeln aus Ä., Lg. oder A., F. 67—68°, welches durch Zinnchlorür und HCl in alkoh. Lsg. zu chlorwasserstoffsäurem p-Aminophenyläthylcarbonat, ClNH₂·C₆H₄·O·CO₂C₂H₅, F. 197°, reduziert werden kann. Aus dem Chlorhydrat wird durch Soda die freie Base, F. 35—36°, dargestellt; ihr Chloroplatinat schm. bei 237°, der aus ihr bereitete Hamstoff, das p-Ureidophenyläthylcarbonat, bei 149—150°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1055—66. 9/5. [25/4.] Chicago. Kent. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

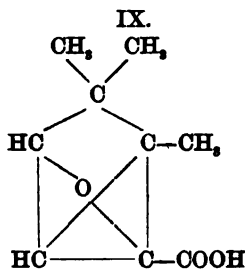
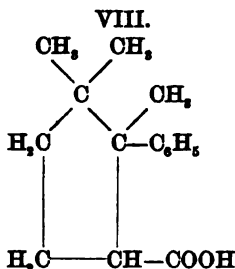
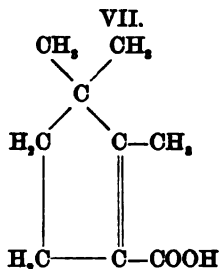
G. Blanc, *Über Campher und Campherderivate*. Vf. führt die Formeln, die sich aus der Camphersäureformel von BOUVEAULT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 285. C. 98. I. 1056) für den Campher und seine anderen Derivate angeben, weiter aus Campher (I.) geht durch schmelzendes Alkali in Campholäure (II.) über, der Stellung des Carboxyls entsprechend eine schwache Säure; die B. der Isocampholäure von GUERBBET (III.) erklärt sich durch die Gewaltigkeit der Rk.



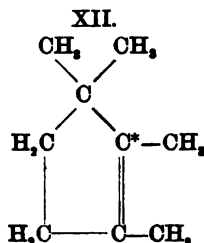
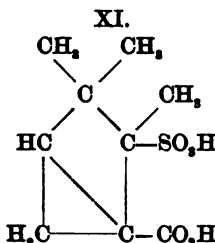
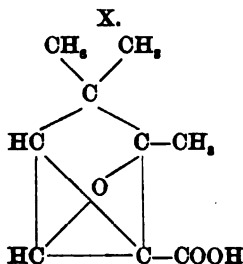
Die Formeln der Camphansäure (IV.) des Campholaktone (V.) u. der Lammolsäure (VI.) sind leicht verständlich:



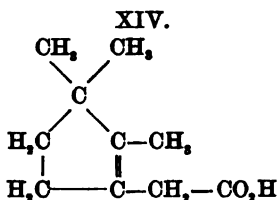
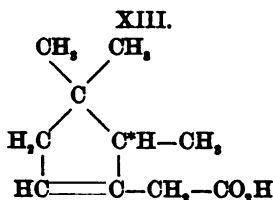
Ebenso die B. der *Isolauronsäure* (VII.) aus Camphersäureanhydrid durch AlCl_3 . Die *Säure* von BÜCKER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 901) $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ aus Camphersäureanhydrid u. Benzol durch AlCl_3 ist VIII.; es ist dies eine starke S., die sich direkt esterifizieren läßt, aber merkwürdigerweise aus alkal. Leg. durch CO , gefällt wird; dieselbe für eine echte Carbons. auffallende Rk. zeigt die Camphols., bei der von ERRERA durch Umwandlung in das Amid u. Abbau nach der HOFFMANN'schen Methode das Carboxyl direkt nachgewiesen wurde. — Für *Isolauronsäure* hat man die Wahl zwischen zwei Formeln (IX. u. X.), für die der direkte Nachweis gebracht werden soll.



Die *Sulfocamphylsäure* (XI.) entsteht aus Camphersäureanhydrid u. Isolauronols. durch konz. H_2SO_4 ; in Isolauronols. geht sie durch überhitzten Wasserdampf über. Die Formel gestattet, auch die Oxydationsprodukte der Sulfocamphyls. einfach zu erklären. — Die für *Campholen* von der Camphols. abgeleitete Formel (XII.) stimmt



mit seiner optischen Aktivität u. seiner Oxydation zu Dimethylävinlins. u. Dimethylbernsteins. Ferner folgen daraus die Formeln für α - und β -Campholens. (XIII. und XIV.):

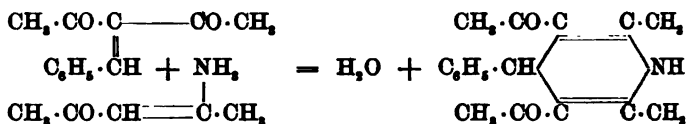


Von diesen Formeln lassen sich aber die von TIEMANN untersuchten Abbau-prodd. der α -Campholens. (die Isoketocamphers. und die Isocamphorons.) durchaus nicht ableiten. Da andererseits die TIEMANN'sche Camphersäureformel nicht brauchbar ist, bleibt hier ein noch ungelöster Widerspruch. Vf. will die Übergänge zur Campholenreihe vom Isolauronylchlorid aus über das Keton $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$, (s. C. r. d.

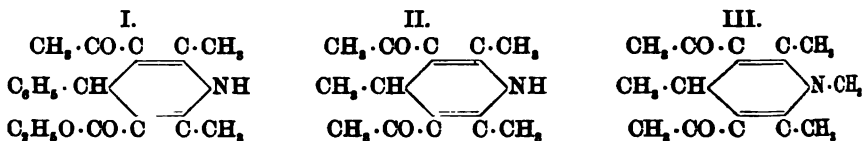
l'Acad. des sciences 124. 624; C. 97. I. 814) und auf synthetischem Wege studieren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 350—61. 20/4.)

RASSOW.

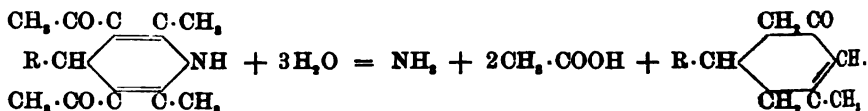
E. Knoevenagel und W. Ruschhaupt, *Synthesen in der Pyridinreihe*. (3. Mittheilung). *Über einige acetylierte Pyridine und Dihydropyridine*. In der vorliegenden Mittheilung wird eine Reihe von Verbb. beschrieben, deren Darstellung bewerkstelligt wurde, um sie später zu neuen ringförmigen Substanzen mit sogen. brückenartiger Atomverkettung kondensieren zu können. Aus Benzalacetylaceton und Amidoacetylaceton entsteht bei Zimmertemperatur nach der Gleichung:



β - β -Diacetyl- γ -phenyldihydrolutidin, gelbe, harte Krystalle aus A., F. 180°, Kp., 225—235°, ll. in Chlf. u. A., wl. in Bzl. u. Ä., swl. in W. verd. HCl u. H₂SO₄, welches durch verd. HNO₃ bei 60—70° zu β - β -Diacetyl- γ -phenyllutidin, weißes Pulver, F. 188°, ll. in SS., dehydriert wird. — Sowohl aus Benzalacetessigester und Amidoacetylaceton, als auch aus Benzalacetylaceton und β -Amincrotonsäureester entsteht auf dem Wasserbade β -Acetyl- γ -phenyldihydrolutidin- β -monocarbonsäureester (I), gelbe Krystalle aus A., F. 167°, Kp., 210—230°, unl. in CS₂, kl. in Ä. u. Bal., l. in W., sl. in A., welcher durch verd. HNO₃ bei höchstens 40° zu β -Acetyl- γ -phenyllutidin- β -monocarbonsäureester, C₁₈H₁₅O₄N, weiß, F. 85—86°, aus A. durch W., dehydriert wird. — Werden gleiche Moleküle Acetylaceton und Acetaldehyd in viel Chlf. bei 0° etwa $\frac{1}{2}$ Stunde mit HCl behandelt, so erhält man Äthylidenacetylaceton, Kp., 87°, Kp., 92°, Kp., 97°, welches sich mit Aminoacetylaceton zu β - β -Diacetyldihydrocollidin (II), gelbe Krystalle aus A., F. 152°, Kp., 220—230°, unl.



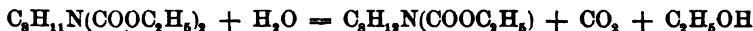
in CS₂ u. Ig., swl. in Ä., l. in Chlf., wl. in SS., vereinigt. *Methylamidoacetylaceton*, F. 45°, Kp. 200°, aus Acetylaceton u. Methylamin, vereinigt sich mit Äthylidenacetylaceton zu β - β -Diacetyldihydro-*N*-methylcollidin (III), grünlich-gelbe Nadeln, F. 118°. — Die Einw. von Alkalien auf die acetylierten Dihydropyridine verläuft je nach ihrer Konzentration verschieden. Verd. Alkalien spalten die Acetyle u. NH₂ ab und bilden Cyclohexenone:



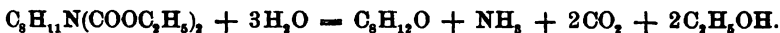
Je konzentrierter die Alkalien werden, um so mehr tritt bei der Rk. die Abspaltung von NH₂ zurück, u. es werden nur noch die Acetyle abgespalten. Diacetylphenyldihydrolutidin und Acetylphenyldihydrolutidincarbonsäureester werden von 10%iger NaOH nicht, von 50%iger nur zum Theil zu *Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenon* aufgespalten. Diacetyldihydrocollidin und Acetyldihydrocollidinmonocarbonsäureester spalten mit 10%iger NaOH, NH₃ und Acetyle, bezw. Carboxäthyle ab und liefern *Dimethyl-1,3-cyclohexenon-5*. Wird dagegen Acetyldihydrocollidinmonocarbonsäureester

mit 40%iger NaOH gekocht und später die Lauge noch konzentriert, so erhält man den *Dihydrocollidinmonocarbonsäureester*, F. 86°, Kp. 150—160°, welchen COHNHEIM auch aus Dihydrocollidindicarbonsäureester gewonnen hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1025—33. 9/5. [22/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

O. Cohnheim, *Über die Einwirkung konzentrierter Alkalien auf Dihydrocollidin-carbonsäureester*. KNOEVENAGEL hat beobachtet, daß verd. Alkalien aus acetylierten Dihydropyridinen NH₃ und Acetyle abgespalten, konz. Alkalien dagegen kein NH₃ entw., vielmehr nur die Acetyle lösen. Vf. versucht, konz. KOH auf den Dihydrocollidindicarbonsäureester einwirken zu lassen in der Hoffnung, hierbei Dihydrocollidin in reichlicherer Ausbeute zu erhalten. In der That verläuft indessen die Rk. in der Hauptsache nach der Gleichung:



unter B. von *Dihydrocollidinmonocarbonsäureester*, F. 89—90°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., A., wl. in Lg. Neben dieser Verb. entsteht in geringen Mengen *Dimethylcyclohexanon*, Kp. 208—210°, nach der Gleichung:



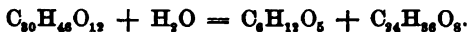
Endlich bildet sich auch in geringen Mengen nach der Gleichung:



das erwartete *Dihydrocollidin*, Kp. 165—166°, dessen Chlorhydrat, C₈H₁₁N·HCl, Nadelchen bildet, dessen Platindoppelsalz sich über 210° zers., dessen Golddoppelsalz bei 52° schm., dessen Quecksilberdoppelsalz ll. in W. ist. Durch das Goldsalz und das Quecksilbersalz, sowie durch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel unterscheidet sich das Dihydrocollidin vom *Collidin* selbst, welches gleichfalls in geringen Mengen bei der Einw. der starken KOH gebildet wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1033 bis 1037. 9/5. [22/4.] Heidelberg. Physiolog. Univ.-Inst.) FROMM.

Marcel Delépine, *Chinolinsbasen, deren Hydrüre und Salze*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 403—7. 5/5. — C. 98. I. 989.) HESSE.

Arnaud, *Über die Produkte der Spaltung des Ouabaïns durch Hydrolyse*. In einer früheren Arbeit (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 346; C. 98. I. 512) ist gezeigt worden, daß das *Ouabaïn* durch Hydrolyse in *Rhamnose* und ein Harz gespalten wird. Da FEIST (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 534; C. 98. I. 945) den Zweifel ausspricht, ob der Zucker wirklich *Rhamnose* sei, giebt Vf. in den vorliegenden Mitteilungen die Einzelheiten, welche die Natur dieser Verb. beweisen (quantitative Bestimmung, Krystallmessung, F. 92—93°, optische Drehung, Osazon). Das Harz, das bei dieser Spaltung neben der *Rhamnose* entsteht, ist nicht, wie früher angenommen wurde, ein Polymerisationsprodukt, sondern ein Deshydratationsprodukt. Das *Ouabaïn* wird gespalten durch 2%ige H₂SO₄ bei 100° im Rohr nach der Gleichung:



Der Körper C₂₄H₃₆O₈ aber verliert sofort 4H₂O u. verwandelt sich in C₂₄H₂₈O₄, das Harz, welches bei der Spaltung isoliert wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1208—11. 25/4.) FROMM.

Aba von Sztankay, *Über das Diuretin und dessen chemische Struktur*. Von den Derivaten des Xanthins zeichnen sich das Coffein, ein Trimethylxanthin, und besonders das Theobromin, ein Dimethylxanthin, durch ihre Heilwirkung aus. Um letzteres für den Organismus absorptionsfähig zu machen, muß es in eine ll. Verb. übergeführt werden. Eine solche stellt das Diuretin dar, das eine molekulare Verb. von Theobrominnatrium mit Natriumsalicylat sein soll. Unangenehme Nebenwirkungen des Diuretins ließen den Vf. vermuten, daß das Na hier nicht substituierend für

das freie H-Atom in das Dimethylxanthin getreten ist, sondern sich in anderer Form vorfindet. Daß eine einheitliche Verb. vorliegt, ergibt die Thatsache, daß das Diuretin als solches mittels konz. A. abcheidbar ist. Die Analyse von Natriumtheobromat, das, um keine Verunreinigungen durch kohlensaure Salze zu bekommen, durch Einw. von Natriumäthylat auf Theobromin erhalten wurde, ergab Zahlen, die sich auf die Formel $C_7H_8N_4O_2 \cdot NaOH$ berechneten, so daß also eine mol. Verb. vorlag. Da auch Theobrominnatrium durch Einw. von W. nach der Gleichung $C_7H_8N_4NaO_2 + H_2O = C_7H_8N_4O_2 + NaOH$, in Theobromin und NaOH zerfällt, so beweist Vf. ferner, daß auch im trockenen Diuretin Na als NaOH vorhanden ist, durch eine bei der Darst. des Diuretins erfolgende Gewichtszunahme, die nicht den stöchiometrischen Verhältnissen entspricht. Dies ist aber nur denkbar, wenn das NaOH als solches in eine Verb. eintritt, nicht aber, wenn sich das Na mit dem Theobromin unter B. von W. vereinigt. Die Bestimmungen, zu denen Vf. 1,3 g Theobromin, 0,23 g metallisches Natrium und 1,6 g krystallwasserfreies salicylsaures Natron anwandte, ergaben I 3,807 g, II 3,807 g, III 3,806 g Diuretin, d. h. eine Gewichtsteigerung, die nicht mehr auf eine hygroskopische Eigenschaft des Diuretins zurückzuführen ist. Das Ergebnis der Unters. war demnach, daß das Diuretin eine doppelte Molekularverb. darstellt, dem die Formel $(C_7H_8N_4O_2 \cdot NaOH)(C_6H_4COONaOH)$ zukommt. (Pharm. Post 31. 189—90 u. 201—2.)

HAEFCKE

A. Michaelis u. K. Petou, *Über die Einwirkung von Phenyl- und Tolyhydroxylamin auf aromatische Thionylamine*. Nach BAMBERGER und HINDERMAH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 654; C. 97. I. 921) reagiert Phenylhydroxylamin mit SO, unter B. von Phenylsulfaminsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2H$, welche sich dann in o-Anilinsulfon, $HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, umlagert; analog hätte man aus Thionylaminen, $SO : N \cdot R$, die Entstehung von Aniliden dieser SS. erwarten sollen. Die Rk. verläuft hier jedoch (in Bal.- oder $CHCl_3$ -Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur) im Sinne der Gleichung:



es bilden sich also Aminsäure Salze aromatischer Sulfaminsäuren u. Azoverbb. Sind die Alkyl- in dem Thionylamin u. Hydroxylamin ungleich, so bildet sich fast immer die Azoverb. nur aus dem Hydroxylamin, wenn die Radikale einander ähnlich sind; dagegen entstehen bei erheblicher Verschiedenheit der Radikale stets gemischte Azokörper. der Fall, daß die Azoverb. nur aus dem Thionylamin entsteht, ist selten. — Dies bequeme ausführbare Rk. bedeutet für manche, bisher schwerer zugängliche Azokörper eine neue Darstellungsmethode. — Es wurden erhalten: Aus *Thionylamin*, $SO : N \cdot C_6H_5$, u. *Phenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$: *Phenylsulfaminsäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2H \cdot (NH_2 \cdot C_6H_5)$; (leicht veränderliche Blättchen; F. 192°; in W. unter Zers. L. auch in A. ll.; unl. in Ä.; vgl. J. WAGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1158) und *Azobenzol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5$. — Aus Thionylanilin und *p-Tolyhydroxylamin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$: *Phenylsulfaminsäure p-Toluidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2H \cdot (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)$ (Weiße Blättchen; F. 236° unter Blaufärbung) und *o-p-Azotoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. (Orangerote Nadeln aus A.; F. 71°). — Aus Thionylanilin u. *o-Tolyhydroxylamin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$: *Phenylsulfaminsäure o-Toluidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2H \cdot (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)$, (F. 205° unter Blauviolett-färbung) und *o-Azotoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. — *m-Tolyhydroxylamin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ liefert



phenylsulfaminsäure m-Toluidin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2H \cdot (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)$. (Weißes, krystallinisches Pulver, das bei 250° verkohlte, ohne zu schm., u. wahrscheinlich etwas tolsulfamins. Salz beigemengt enthält) und *Benzolazo-m-toluol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. (Dunkelrote Fl.; sublimiert, vorsichtig erhitzt, unter B. eines roten Dampfes, verp.

jedoch unter Feuerscheinung beim raschen Anheizen; vgl. P. JACOBSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2548; C. **95**. II. 1155). — *p*-Thionyltoluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{SO}$, ergab: mit Phenylhydroxylamin ein Gemisch sulfamins. Salze vom F. 223° und *Benzolazo-p*-toluol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Glänzende, hell orangefarbene Blättchen vom F. 70—71°; vgl. G. SCHULTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 466), mit *p*-Tolylhydroxylamin, *p*-tolylsulfaminsaures *p*-Toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)$, vom F. 210—211° und *p*-Azotoluol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Goldgelbe Nadeln, F. 143°), mit *o*-Tolylhydroxylamin *p*-tolylsulfaminsaures *o*-Toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)$, (F. 228° unter Blaufärbung) u. *o*-Azoxytoluol, mit *m*-Tolylhydroxylamin *p*-tolylsulfaminsaures *m*-Toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)$, vom F. 225—226° u. *m*-Azotoluol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Orangegelbe Nadeln aus A. vom F. 54—55°). — Aus *o*-Thionyltoluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{SO}$, wurden gewonnen: mit Phenylhydroxylamin ein Gemisch sulfamins. Salze, vom F. 238—239° u. *Benzolazo-o*-toluol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Leicht bewegliche, rubinrote Fl.; vgl. P. JACOBSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2543; C. **95**. II. 1155), mit *p*-Tolylhydroxylamin *o*-tolylsulfaminsaures *p*-Toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)$, vom F. 241° u. *p*-Azotoluol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, vom F. 143°, mit *o*-Tolylhydroxylamin *o*-tolylsulfaminsaures *o*-Toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)$, vom F. 212° u. *o*-Azotoluol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Derbe, rote Nadeln vom F. 55°), mit *m*-Tolylhydroxylamin *o*-tolylsulfaminsaures *m*-Toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)$, vom F. 208°, u. *m*-Azotoluol. — Aus *m*-Thionyltoluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{SO}$, wurden dargestellt: mit Phenylhydroxylamin Benzolazo-*m*-toluol u. ein Gemisch sulfamins. Salze, mit *p*-Tolylhydroxylamin *p*-tolylsulfaminsaures *p*-Toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)$, vom F. 235 bis 236° u. *m*-Azotoluol, mit *o*-Tolylhydroxylamin *m*-Tolulazo-*o*-toluol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Dunkelrotes Öl; vgl. G. SCHULTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 470), neben einem Gemisch sulfamins. Salze vom F. 219°, mit *m*-Tolylhydroxylamin *m*-Azotoluol u. *m*-tolylsulfamins. *m*-Toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)$. — *Asymm. m*-Thionylxylylidin, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{SO}$, lieferte: mit Phenylhydroxylamin, *Benzolazo-m*-xylyl, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, ein dunkelrotes, leicht bewegliches Öl, das sich auch nach BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 102; C. **96**. I. 486) aus Nitrosobenzol u. *as. m*-Xylidin synthetisieren liefs, neben einem Gemisch sulfamins. Salze vom F. 222°, u. mit *p*-Tolylhydroxylamin, *p*-Tolulazo-*m*-xylyl, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, grofse, ziemlich flache, gelbrote Nadeln vom F. 62°. — Aus dem *Thionylpseudocumidin*, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{SO}$, wurden erhalten: mit Phenylhydroxylamin, neben sulfamins. Salzen vom F. 218°, *Benzolazopseudocumol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, (rotes Öl) und mit *p*-Tolylhydroxylamin *p*-Tolulazopseudocumol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, gelbe derbe Nadeln vom F. 58°. — Aus *Thionyl-α-naphthylamin*, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} : \text{SO}$, bildeten sich nicht zu reinigende, dunkelbraune sulfamins. Salze und *Benzolazo-α-naphthalin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$. (Kleine, ziegelrote Krystalle aus A.; F. 70°; schwer flüchtig mit Wasserdampf; vgl. NIETZKI und ZEHNTNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 143; C. **93**. I. 536); das aus *m*-Tolylhydroxylamin erhaltene *m*-Tolulazo-*α*-naphthalin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, krystallisierte aus A. in kleinen rotgelben Blättchen vom F. 43—44°. — Bei der Bereitung des *Thionyl-p*-phenylen-diamins, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N} : \text{SO})_2$, nach MICHAELIS u. BUNTROCK (LIEBIG's Ann. **274**. 261; C. **93**. I. 1014) wurde auch die B. des *p*-Aminothionylanilins, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{SO}$, beobachtet. (Derbe, dunkelrote Nadeln aus Bzl.; F. 67°; wird von W. allmählich, von verd. SS. sofort zers.). Bei der Umsetzung des Thionyl-*p*-phenylen-diamins (1 Mol.) mit Hydroxylaminen (4 Mol.) in CHCl_3 -Lsg. wurden erhalten: mit Phenylhydroxylamin ein Gemisch von phenylsulfamins. Anilin mit *p*-phenylen-diaminsulfamins. Anilin, das sich gegen 200° dunkel färbte u. bei 300° verkohlte, ohne zu schm., u. *symm. Azobenzoldisazobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

(Sehr leichte, orangerote Nadeln aus A.; F. 166–167°; sublimiert, vorsichtig erhitzt, unter B. eines roten Dampfes, rasch erhitzt unter Verpuffung u. Feuererscheinung); mit p-Tolyldihydroxylamin entstand, neben einem weißen sulfamins. Salz, die homologe Triazoverb., *symm. Azobenzoldisazo-p-toluol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Sehr leichte, orangefarbene Nadeln vom F. 201–202°; ll. in CHCl_3 ; swl. in k. A., Ä., leichter in Bzl.; unl. in PAe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 81 984–97. 9/5. [19/4.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZER.

A. Michaelis, *Über einige N-Phosphine und N-Phosphoniumverbindungen*. Verbb. vom Charakter der Phosphine (A. MICHAELIS und K. LUXEMBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2205; C. 95. II. 792) entstehen nicht allein, wenn man alle 3 Cl-Atome in PCl_3 durch KW-stoffreste ersetzt, sondern auch durch Bindung N-haltiger Radikale an den P; N-Phosphine der aliphatischen Amine ließen sich jedoch bislang nicht erhalten, da hier die Rk. über die B. der N-Chlorphosphine, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{PCl}_2$, nur schwer hinausging. — **J. Grossheim**, *Tetrahydrochinolin-N-phosphin*, $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N})_3\text{P}$. Bei der Darst. dieser Substanz kann man zum Tetrahydrochinolin PCl_3 direkt zutropfen lassen; rhombische Tafeln aus Bzl.; F. 202–204°; ll. in Bzl., CHCl_3 ; unl. in Ä., W.; beständig gegen W. und Luft; wird von verd. SS. in phosphorige S. und Tetrahydrochinolin gespalten; beim Einleiten von HCl in die Bzl.-Lsg. scheidet sich saures Tetrahydrochinolin aus, ebenso bei der Einw. von Cl; vereinigt sich schwer mit O, leicht mit S; ist indifferent gegen CS_2 ; verbindet sich mit CH_3J , doch nicht mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. — *Tetrahydrochinolin-N-phosphinoxyd*, $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N})_3\text{PO}$. Durch Einw. von 1 Mol. POCl_3 auf 6 Mol. Tetrahydrochinolin erhalten; rhombische Prismen aus Ä.; F. 90 bis 91°; an der Luft, sowie gegen W., A., verd. SS. beständig. — *Tetrahydrochinolin-N-phosphinsulfid*, $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N})_3\text{PS}$, bildet sich beim Erhitzen der berechneten Mengen Phosphin und S auf 170°. Farblose, glitzernde, reguläre Krystalle (Würfel, deren Ecken durch Oktaëder abgestumpft sind); F. 192°; ll. in CHCl_3 , Bzl.; wl. in A., Ä. — Beim Erwärmen von Tetrahydrochinolin mit PSCl_2 auf höchstens 100° entstand die gleiche Verb., doch krystallisierte das Präparat aus A. in rhombischen Tafeln. — *Methyltetrahydrochinolinphosphoniumjodid*, $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N})_3(\text{CH}_3)\text{PJ}$; durch Auflösen des Phosphins in CH_3J dargestellt; kleine rhombische Nadeln aus h. W.; F. 188°; zll. in A., wl. in W., unl. in Ä.; die durch Einw. von Ag_2O erhaltene, stark alkalisch reagierende Lsg. des Hydroxyds, hinterläßt beim Eindampfen mit HCl das Chlorid $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N})_3(\text{CH}_3)\text{PCL}$. In W. und A. zll. Nadeln; F. 148–150°. — Pt-Salz, $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N})_3\text{PCL}_4 \cdot \text{PtCl}_4$. Kleine, glänzende, rotgelbe Krystalle aus alkoh. Salzs.; F. 230° unter teilweiser Zers.

G. Schlüter, *Phenyldipiperidin-N-phosphin*, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}$. Aus Phosphenylchlorid und Piperidin in abs. äther. Lsg. dargestellt. Piperidinartig riechende Blätter aus Ä.; F. 78°, ll. in Ä., Bzl., A.; unl. in W. und auch bei längerem Kochen gegen dasselbe beständig; wird von verd. SS. zers.; beim Einleiten von trockenem Cl in die petroläther. Lsg. des Phosphins scheidet sich das sehr zerfließliche *Dichlorid*, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PCL}_2$, als flockiger, später pulveriger Nd. aus; beim Behandeln mit W. liefert dasselbe das *Phenyldipiperidin-N-phosphinoxyd*, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$, das man jedoch besser durch Umsetzung von 1 Mol. Phosphenyloxydchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{POCl}_2$, mit 4 Mol. Piperidin in äther. Lsg. bereitet. Krystallinische, sehr hygroskopische M.; F. 68°. l. in A., Ä.; unl. in W., verd. Salzs.; in konz. HCl unter Zers. l. — *Phenyldipiperidin-N-phosphinsulfid*, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PS}$, wird durch längeres Erhitzen von überschüssigem Phosphin mit S auf 130° erhalten; weiße Nadeln aus Ä.; F. 92°; sehr beständig. — Beim Auflösen von Phenyldipiperidin-N-phosphin in CS_2 tritt zunächst eine intensive Rotfärbung ein; bald jedoch wird die sich stark erwärmende Fl. farblos und scheidet ein gelbes Pulver ab. Dies besitzt die Zus. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P} \cdot 2\text{CS}_2$, und wird $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(\text{S} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{NC}_6\text{H}_{10})_2$ formuliert; gelblichweißes Pulver vom F. 144°; l. in

Bzl., CHCl_3 ; unl. in A., Ä., W.; geht bei längerem Liegen an der Luft oder wiederholtem Umkrystallisieren aus Bzl. + Ä. unter Verlust eines Mol. CS_2 in gelbe Nadeln der Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{P} \cdot \text{CS}_2 (= \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5)$ über, die bei 137° schm. und in Bzl., CHCl_3 ll., in Ä., A. unl. sind. — *Methylphenyldipiperidylphosphoniumjodid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(\text{NC}_6\text{H}_{10})_2(\text{CH}_3)\text{J}$, bildet sich unter lebhafter Erwärmung beim Lösen des N-Phosphins in CH_3J . Tafeln aus viel h. W.; F. 167° ; ll. in A.; wl. in W.; unl. in Ä.; sehr beständig, beim Kochen der wässrigen Lösung mit Ag_2O entsteht das nach dem Abdampfen der stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit als dicker Sirup hinterbleibende Hydroxyd; aus diesem werden erhalten; das *Chlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(\text{NC}_6\text{H}_{10})_2(\text{CH}_3)\text{Cl}$. Kurze Nadeln; F. 130° ; ll. in W. — Pt-Salz, $(\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P})\text{Cl}_2\text{PtCl}_4$. Gelbrote Täfelchen aus W.; F. 178° . — *Bromid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P} \cdot \text{Br}$. Feine Nadeln. — Beim Erhitzen spaltet sich das Hydroxyd unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O in 2 Mol. Piperidin u. die von MICHAELIS bereits LIEBIG's Ann. 293. 220; (C. 96. II. 1116) beschriebene *Methylphenylphosphinsäure*, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO} \cdot \text{OH}$, wodurch der Beweis erbracht ist, daß das Methyl an P u. nicht an N gebunden ist. — *Äthylphenyldipiperidylphosphoniumjodid*, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{P} \cdot \text{J}$, aus dem Phosphin u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ beim gelinden Erwärmen erhalten; Nadeln; F. 174° ; in W. viel leichter l., als die Methylverb. — *Phenylbenzylidipiperidylphosphoniumchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{P} \cdot \text{Cl}$, aus Phosphenyldipiperidid u. der doppelten Menge Benzylchlorid beim Erhitzen; ist zerfließlich u. deshalb schwer krystallisiert zu erhalten. — Pt-Salz, $(\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{P})\text{Cl}_2\text{PtCl}_4$. Gelbrote Täfelchen aus W.; F. 204° . — *Phenylditetrahydrochinolin-N-phosphin*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{P}$, bildet sich unter erheblicher Erwärmung aus Tetrahydrochinolin (16 g) beim langsamen Zumischen von Phosphenylchlorid (5,2 g). Würfelähnliche Krystalle aus Ä.; F. 150° ; ll. in Bzl.; wl. in Ä., A.; in CS_2 unverändert l. — *Methylphenylditetrahydrochinolinphosphoniumjodid*, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{P} \cdot \text{J}$. Silberglänzende, sehr voluminöse Nadeln aus W.; F. 136° . — *Phenylditetrahydrochinolinphosphinoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{PO}$, durch Erhitzen von 4 Mol. Tetrahydrochinolin mit 1 Mol. Phosphenyloxychlorid erhalten; kurze Nadeln; F. 216° ; sehr beständig. — *p-Tolyldipiperidin-N-phosphin*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{P}$, von S. FREUNDLICH dargestellt. Große monokline Krystalle aus Ä.; F. 80° ; verbindet sich leicht mit Alkyljodiden. *Methyl-p-tolyldipiperidinphosphoniumjodid*, $\text{CH}_3(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{P} \cdot \text{J}$. F. 186° . — Analog konstituiert: Äthylverb. F. 191° . — n-Propylverb. F. 197° . — i-Butylverb. F. 204° . — Benzylverb. F. 125° . — Alle diese Körper krystallisieren gut (meist in Nadeln) u. werden von W. nicht verändert. — *Methyl-p-tolylphosphinsäure*, $\text{CH}_3(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)\text{PO} \cdot \text{OH}$. Zur Darst. dieser Substanz wird die wss. Lag. des Methyl-p-tolyldipiperidinphosphoniumhydroxydes zur Sirupkonsistenz eingedampft, dann der Rückstand auf 150° u. zuletzt auf 180° erhitzt, bis die alkalische Rk. vollständig verschwunden ist. Nadeln; F. 120° ; ll. in A.; wl. in W. — Ag-Salz, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{PO}_2 \cdot \text{Ag}$. Silberglänzende, schuppenförmige Blättchen. — *p-Tolyldipiperidylphosphinoxyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{PO}$. Weisse, hygroskopische Nadeln; F. 60° . — Das analoge *Sulfid* schm. bei 88° . — Mit CS_2 vereinigt sich das N-Phosphin zu der Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P} \cdot 2\text{CS}_2$. Gelbliche Krystalle; F. 139° ; zll. in Bzl., A., CHCl_3 ; unl. in Ä. — *p-Tolylditetrahydrochinolin-N-phosphin*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{P}$. Nadeln vom F. 140° ; wl. in Ä., A., Bzl.; addiert leicht CH_3J , doch nicht $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. — *p-Tolylditetrahydrochinolinphosphinoxyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{PO}$. Nadeln; F. 181° ; sehr beständig. — Von C. ROEBER wurden auf analogen Wegen dargestellt: *Chlorphenyldipiperidin-N-phosphin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{P}$; F. 95° . — *Anisyldipiperidin-N-phosphin*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{P}$; F. 69° . — *Phenetidyldipiperidin-N-phosphin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{P}$; F. 84° . — Auch diese Phosphine vereinigten sich leicht mit Alkyljodiden; die mit 2 Mol. CS_2 erhaltenen Additionsprodd. gaben beim Umkrystallisieren 1 Mol. CS_2 ab. Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1037—47. 9/5. [April.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.)

STELZNER.

A. Michaelis u. R. Kaehne, Über das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester oder O-Phosphine. Die Phosphorigsäurealiphylester oder aromatischen O-Phosphine vereinigen sich bei andauerndem Erhitzen mit CH_3J auf 100° m leicht veränderlichen Additionsprodd., die durch verd. Alkali in Methylphosphorigsäureester, HJ und Phenole zerlegt werden. — Jodäthyl reagiert erst bei sehr hoher Temperatur und liefert keine in reiner Form isolierbaren Verbb.; dagegen wirkt Benzylchlorid in analoger Weise leicht ein. — Auch aliphatische O-Phosphine vereinigen sich mit CH_3J , doch zers. sich die hierbei entstehenden Substanzen sofort wieder in methylphosphorige S., Jodalkyle und Olefine. — *Methyltriphenacy-O-phosphoniumjodid*, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}\cdot\text{J}$, aus je 1 Mol. sogen. Phosphorigsäurephenylester, $\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (NOACK, ANSCHÜTZ u. EMERY, LIEBIG's Ann. 218. 96; 239. 309; C. 83. 523; 87. 1027) u. CH_3J durch 48-stünd. Digerieren im Wasserbad erhältlich; farblose, aus feinen Nadeln bestehende, sehr hygroskopische Krystallm. vom F. $70-75^\circ$; zerfällt an der Luft oder unter W. zu einem braunen Öl; wird beim Schütteln mit NaOH gel. unter Spaltung in Phenol, HJ und *Methylphosphinsäurephenylester*, $\text{CH}_3\cdot\text{PO}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Letzterer erstarrt nur langsam zu kleinen Krystallen vom F. $36-37^\circ$; destilliert unter 11 mm Druck bei $190-195^\circ$ als farblose Fl.; reduziert alkoh. HgCl_2 -Lsg. nicht; wird von alkoh. KOH in Methylphosphinsäure und Phenol, von rauchender Salpeters. in die gleiche S. und Dinitrophenol zerlegt. — *Benzyltriphenacy-O-phosphoniumchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}\cdot\text{Cl}$, durch Erhitzen von Phenylphosphorigsäureester (15 g) mit Benzylchlorid (8,5 g) auf 175° erhältlich; bildet eine dicke, gelbliche Fl., die beim Schütteln mit NaOH *Benzylphosphinsäurephenylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{PO}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, ergibt, kleine, weiße Krystalle vom F. 60° , welche in Ä., Bzl., A. l. sind. — *Tri-p-kresol-O-phosphin*, $\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_3$, aus p-Kresol und PCl_3 ; farblos, stark lichtbrechende Fl.; l.; reduziert alkoh. HgCl_2 -Lsg. schon in der Kälte; spaltet sich beim Kochen mit W. in phosphorige S. und p-Kresol; vereinigt sich mit CH_3J zu einer sirupdicken, dunkel gefärbten Fl., die in der Kältemischung erstarrt, aber bei Zimmertemperatur wieder schm. und bei der Spaltung mit KOH den *Methylphosphinsäure-p-kresylester*, $\text{CH}_3\cdot\text{PO}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2$, als Fl. vom Kp_{16} . $220-225^\circ$ ergab. — *Tri-m-kresol-O-phosphin*, $\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_3$, farblose Fl., Kp_{16} . $240-243^\circ$, Kp_{25} bis 238° ; addiert CH_3J besonders leicht. — *Methyltri-m-kresacy-O-phosphoniumjodid*, $\text{CH}_3(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O})_3\text{P}\cdot\text{J}$, fast farbloses, krystallinisches Pulver; sehr hygroskopisch. — *Methylphosphinsäure-m-kresylester*, $\text{CH}_3\cdot\text{PO}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2$, flüssig, Kp_{16} . $200-205^\circ$. — *Pseudocumenol-O-phosphin*, $\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_3$, dicke Fl., D^{17} . 1,097, Kp_{16} . 270 bis 274° . — Das CH_3J -Additionsprod. ist dickfl. und erstarrt nicht. — *Methylphosphinsäurepseudocumenylester*, $\text{CH}_3\cdot\text{PO}[\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]_2$, schöne Krystalle aus Ä., F. $79-80^\circ$. — *p-Chlorphenol-O-phosphin*, $(\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{O})_3\text{P}$, von Rocholl aus p-Chlorphenol u. PCl_3 bei 150° erhalten. Farblose Krystallmasse, F. 49° , Kp_{16} . $290-297^\circ$. — *Methyltrip-chlorphenacy-O-phosphoniumjodid*, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O})_3\text{P}\cdot\text{J}$, gelbweiße Kryställchen aus Ä. F. 71° . — *Methylphosphinsäure-p-chlorphenylester*, $\text{CH}_3\cdot\text{PO}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2$, flüssig, Kp_{16} ca. 245° . — Nach JAEHNE (LIEBIG's Ann. 256. 274; C. 90. I. 961) wirkt $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ auf Äthylphosphorigsäureester nicht ein; bei 230° spaltet sich der Ester in phosphorige S., PH_3 u. Äthylen (vgl. ZIMMERMANN, LIEBIG's Ann. 175. 18; C. 74. 293); erhitzt man dagegen den Ester mit CH_3J 12 Stdn. auf 220° , so erfolgt Addition und unmittelbar darauf Spaltung des Phosphoniumjodids in Jodäthyl, Äthylen, geringe Mengen phosphoriger und Phosphors. und in die bereits von A. W. v. HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 105; C. 72. 310) erhaltene *Methylphosphinsäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{P}(\text{OH})_3$. — Die O-Phosphine vereinigen sich, außer mit CH_3J , leicht mit Cl_2 S u. C. wie dies schon ANSCHÜTZ u. EMERY (l. c.) für den Phenylester nachgewiesen haben. — Aus dem *p-Chlorphenol-O-phosphin* erhielt Vf. durch 24-stündiges Erhitzen mit Se das *Selenid*, $(\text{ClC}_6\text{H}_3\text{O})_3\text{PSe}$, glänzende, weiße Nadeln, F. 88° ; sehr beständig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1048—55. 9/5. [April.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELLEN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Bleichen, Färben, Zeugdruck. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung alkali-, walk- und lichtechter Farbstoffe auf der Wollfaser. Nach dem Hauptpatent werden echte braune Färbungen auf Wolle durch Oxydation von Azofarbstoffen aus diazotiertem 1.8-Amidonaphtolsulfoss. u. α -Naphthylamin hergestellt. Ähnliche Färbungen erhält man durch die in ihrer Konstitution ähnlichen Azofarbstoffe, welche durch Kuppelung von α -Naphthylamin mit der Diazoverb. von solchen Amidophenol- und Amidokresolsulfoss. entstehen, deren Oxy- und Amidogruppe benachbart sind, z. B. 2-Amido-1-phenol-4-sulfoss. oder 3-Amido-2-kresol-5-sulfoss.; nur eignen sich diese Farbstoffe wegen eines besseren Egalisierungsvermögens auch zur Herstellung sehr heller brauner Färbungen. (Patentbl. 19. 181. DRP. 95942. 27/11. 96.; Zus.-Pat. zu 92361. 7/7. 96.; vgl. C. 97. II. 511.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Herstellung eines rosafarbigten Azofarbstoffes auf der Faser aus β -Naphthol und α -Nitro- β -Naphthylamin. Man druckt auf mit β -Naphthol präpariertem Gewebe die Diazoverbindung von α -Nitro- β -naphthylamin, frisch hergestellt oder in haltbarer fester Form, gemäß Patent 85387 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. Ref. 312), auf, wäscht und behandelt zur Überführung der so erhaltenen Orangefärbung in die Rosafärbung mit h. Seifenslg. Das Rosa ist blautichiger und echter als das Nitrophenetidinrosa. (Patentbl. 19. 246. DRP. 96057. 1/6. 97.)

Kinzlberger & Co., Prag, Verfahren zur Darstellung blauschwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. Man erhält blauschwarze Azofarbstoffe auf mit β -Naphthol imprägnierter Faser mit Hilfe der Diazoverbb. solcher Amidochrysoidine, welche mittels Metadiaminen bereitet sind, deren Amidogruppen durch Alkyle substituiert werden, z. B. mittels Monoäthyltoluylendiamins $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5 \cdot NH_2$ (1, 2, 4). Man gewinnt z. B. aus diesem durch Kombination mit diazotiertem Amidoacetanilid u. Entfernen der Acetylgruppe Monoäthyltriamidoazotoluolbenzol, diazotiert dies in üblicher Weise durch Nitrit und Salzs. unter Kühlung durch Eis, verdickt und druckt auf mit β -Naphthol grundiertem Stoffe. (Patentbl. 19. 269. DRP. 96361. 28/3. 97.)

Gustav Eberle, Stuttgart, Verfahren zum Beizen von Wolle mittels Borylschwefelsäure oder ihren Salzen. Die Borylschwefels. wird gemäß Patentschrift 57964 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. Ref. 144 u. C. 92. I. 80) durch Einwirkung von Schwefels. oder sauren Sulfaten auf Bors. oder ihre Salze hergestellt. Die S. wirkt beim Beizen und Färben der Wolle ähnlich wie Weins.; dies tritt besonders beim Ansieden der Wolle mit Bichromat oder Aluminiumsulfat und Borylschwefels. oder ihrem Natronsalz hervor. Als Farbstoffe werden u. a. genannt: Anthracenbraun, Alizarinorange, Beizengelb, Anthracenblau, Gelbholzextrakt. (Patentbl. 19. 182. DRP. 95986. 3/1. 97.)

Paul Doane, Aglié, Italien, Verfahren zur Nachahmung im Garn gefärbter bunter Gewebe mittels auf der Faser entwickelter Azofarben. Man behandelt die Kette für ein Gewebe mit einer der Komponenten, welche zur B. eines unlöslichen Azofarbstoffes notwendig sind, und bringt die andere Komponente nach dem Verweben der Kette durch Ausfärben oder Aufdrucken auf. Man präpariert z. B. die Kette mit β -Naphtholnatrium und entwickelt nach dem Verweben das Farbmuster durch Diazoparanitrinilin in roter Farbe, worauf man den Schuß z. B. durch Chryso-phenin in gelber Farbe ausfärben kann. Man kann die Kette auch mit verschiedenen Komponenten und das Gewebe mit verschiedenen Entwicklern bedrucken u. dadurch eine große Mannigfaltigkeit in der Färbung erzielen. (Patentbl. 19. 182. DRP. 96017. 19/12. 96.)

Anstriche, Farben. Theodor Asen, Elberfeld, Verfahren zur Erzeugung von Holzmaserung oder Marmorierung auf Ölanstrich. Das Verf. besteht darin, daß die Maserung oder Marmorierung in Form feiner Löcher schablonenartig in ein Kartonblatt eingestochen und dieses dann auf der einen Seite mit der Maserfarbe entsprechender dünnflüssiger, auf der anderen mit dem Grundton entsprechender dickflüssiger Farbe überstrichen wird.

Das so vorbereitete Kartonblatt wird nun auf die zu maserierende Fläche gelegt und durch Überstreichen mit weichem Pinsel an dieselbe angedrückt, worauf man nach Wegnahme des Blattes die entstandene punktartige Maserierung, bezw. Marmorierung breit wischt. (Patentbl. 19. 181. DRP. 95887. 6/3. 97.)

Richard und Johannes Joecks, Sagard auf Rügen, Klebmasse für Papppächer. Möglichst wasserfreier Steinkohlenteer wird mit etwa der gleichen Menge oder mehr fein gemahlener Schlammkreide innig gemischt und die Mischung auf 110 bis 170° erhitzt. (Patentbl. 19. 187. DRP. 96094. 11/3. 96.)

Carl Herm. Voigt, Leipzig-Plagwitz, Herstellung eines Bindemittels für Aufstreichfarben auf Papier. Das Bindemittel erhält man durch Erhitzen von 100 Th. Stärke oder Pflanzenschleim mit 2 Th. festem Ätzkali u. 300 bis 500 Th. W. unter Druck auf 110 bis 200°. (Patentbl. 19. 188. DRP. 96155. 29/5. 96.)

Max Hinzelmann, München, Verfahren zur Herstellung eines zum Bronzedruck geeigneten Firnisses. Zur Herstellung des Firnisses werden Zinkweiß und Leinöl mit einander vermahlen, und alsdann setzt man Vergolderfirnis, gelbes Wachs, Asphalt und Terpentin hinzu. Die Mischung wird zum Kochen gebracht und dieses so lange fortgesetzt, bis die gewünschte Konsistenz erreicht ist. Es ist erforderlich die Mischung während des Kochens anzuzünden, weil Vergolderfirnis neben Harzen verschiedener Zusammensetzung und Terpentin auch Schwefel, z. B. in Form von Schwefelkohlenstoff, enthält. Dieser Schwefel muß durch Verbrennen entfernt werden, weil sich sonst mit dem im Blattmetall enthaltenen Kupfer Schwefelkupfer bilden würde, wodurch Schönheitsfehler beim Druck veranlaßt würden. Der neue Firnis hat den Vorzug, daß an Stelle des seither in Verwendung befindlichen Bronzepulvers Blattmetall benutzt werden kann. Durch den Firnis wird das Blattgold derartig fixiert, daß es weder durch Verschleiß, noch durch Abwaschen etc. von den betreffenden Stellen entfernt werden kann. (Patentbl. 19. 274. DRP. 96403. 23/1. 97.)

Wilh. Hampe, Clausthal, Hannover, Verfahren zur Herstellung von Mineralfarben, welche neben Zinkoxyd ein anderes Metalloxyd enthalten. Eine innige Mischung von wasserfreiem Zinksulfat mit einem oder mehreren Sulfaten solcher Metalle, welche, wie Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen, in Form ihrer Oxyde Zinkoxyd zu färben vermögen, u. mit fein verteilter Kohle wird nach Patent 93315 (vgl. C. 97 II. 880) auf eine Temperatur von 650° erhitzt. (Patentbl. 19. 275. DRP. 96457. 10/3. 97.)

Klebstoffe. Georg Eichelbaum, Königsberg i. Pr., Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffs aus ausgeleugten Rübenschnittzeilen. Die in den Rübenschnittzeilen enthaltene unl. Metapektins. (SCHEIBLER) wird in l. Arabins. dadurch übergeführt, daß man die Schnittzel mit heißer, wässriger, schwefliger S. oder wässrigen Lsg. der Alkali- oder Erdalkalisulfite unter Druck behandelt. (Patentbl. 19. 253. DRP. 96316. 28/2. 97.)

Photographie. Neue Photographische Gesellschaft m. b. H., Berlin-Steglitz, Verfahren zur Herstellung von Halogensilber-Gelatinepapieren mit matter Oberfläche. Photographische Mattpapiere werden dadurch hergestellt, daß der Halogensilber-emulsion nach dem Reifen und Wässern tierische oder pflanzliche Fette im Zustand feinsten Verteilung zugesetzt werden. (Patentbl. 19. 198. DRP. 96003. 8/4. 97.)

William Friese-Greene, London, Verfahren zur Herstellung photographischer Kopien auf endlosem Papier. Das empfindliche Papier wird über einen rotierenden durchsichtigen Cylinder geführt, der mit den zu kopierenden Negativen umlegt ist. Im Inneren des Cylinders befindet sich ein zweiter, feststehender, undurchsichtiger Cylinder, der zur Beleuchtung dient. Er trägt zu diesem Zweck einen Längspol: und in seinem Inneren eine Anzahl Glühlampen. Beim Vorbeigehen vor diesem Pol werden die Negative auf das Papier kopiert. Will man das Papier auf beiden Seiten photographisch bedrucken, so werden zwei solcher Cylinder mit entgegengesetztem Drehungssinn unmittelbar hinter einander angeordnet. Die Registersicherung kann durch in einander eingreifende Verzahnungen der Cylinder erreicht werden. (Patentbl. 19. 279. DRP. 96501. 17/1. 96.)

Apparate.

Paul Fuchs, Über Pyknometer mit konstantem Volum und Präzisionsjustierung.

Die dünnwandigen Pyknometer unterliegen einer ähnlichen Deformation wie die Gefäße der Hg-Thermometer. Diese störenden, auf Elastizitätsänderungen zurückzuführenden Einflüsse lassen sich durch einen in der Thermometrie längst angewandten Kunstgriff, das „künstliche Altern“ oder auch durch längeres Lagern vor der Justierung beseitigen. Unter künstlichem Altern wird eine nachträgliche Erhitzung auf eine hohe Temperatur u. daran sich anschließende, feine Auskühlung verstanden. Aus diesem Grunde ist bei exakten Versuchen das Volum der Pyknometer vor jeder Untersuchung zu wiederholen. Die Formen des Präzisionspyknometers Vf.'s zeigen die Figg. 106, 107 und 108. Für exakte Bestimmungen eignet sich namentlich die von

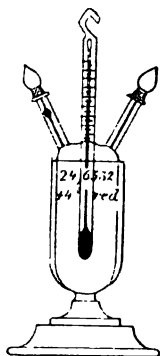


Fig. 106.

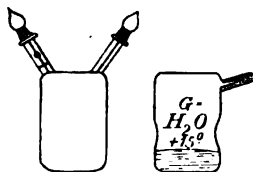


Fig. 107.



Fig. 108.

SPRENGEL angegebene Form mit Thermometer, Fig. 106. Die Bedenken betr. der Angaben des Thermometers sind nicht stichhaltig: der Nullpunkt wird nach Auffüllen des Hohlraumes des Thermometers mit Hg ebenso sicher bestimmt, wie an jedem anderen Thermometer, u. das weitere Bestimmen der Gradwerte $+15$ u. 25 erfolgt auf dieselbe Art. Da man auf so kurze Strecken völlig kalibrierte Röhren findet, so wird unter Benutzung der drei Punkte glatt durchgeteilt. Die Öse am Thermometer dient zum Aufhängen des Pyknometers am Wagebalken, der Fuß als sicherer Aufbewahrungsort. Auf letzterem können Tara und Wasserwert bei gegebener Temperatur aufgeätzt werden, oder dem Pyknometer wird eine Tara beigegeben. — Für die meisten Fälle eignet sich die Form der Fig. 107; die weitere Kapillare trägt die Ringmarke. Für geringe Mengen von Fl. dient die Form in Fig. 108. — Als Material zur Darst. der Pyknometer dient das Jenaer Normalglas 16^m, dessen chemische und physikalischen Konstanten bekannt sind, und das eine gleichbleibende Zus. besitzt. Der Wasserwert wird durch Doppelwägungen nach GAUSS' Verf. abgeleitet und auf

den leeren Raum reduziert. Für D. des Glases 16^{m} wird 2,5 angenommen, für D. der Luft wird λ ermittelt. Die zur Bestimmung der M. verwandten Gewichte sind sowohl unter einander als auch mit Normalen verglichen. Die M. des Inhalts bezieht sich auf W. von größter Dichte, also $J + 4^{\circ} = 1,0000$. Auf Wunsch kann auch für $J + 15^{\circ}$ der Wert angegeben werden. Den Instrumenten werden austarierte, mit Hg belastete, hohle, gläserne MM. mitgegeben, die in äußerer Gestalt, Volum etc. dem zugehörigen Pyknometer ziemlich gleichkommen. Die Justierung ist derart, daß eine gleicharmige Wage sich dann in der Nulllage befindet, wenn das Pyknometer mit W., $t = +4^{\circ}$, bis zur Marke gefüllt ist. Um D. einer Fl. zu finden, fügt man zu dem auf der Tara vermerkten Gewicht (= Vol. W.) die zu derselben zugelegte Gewichtsmenge und dividiert die Summe durch das Volum des Pyknometers. Die Zulage ist positiv zu nehmen, wenn sie auf der Seite der Tara, negativ, wenn sie auf der entgegengesetzten Seite liegt. Bei Wagen mit sehr ungleichen Balken wären Doppelwägungen notwendig. (Bezugsquelle: GUSTAV MÜLLER, IImenau.) (Z. angew. Ch. 1898. 359—61. 19/4.)

HEFELMASS.

H. Bremer, Neue Laboratoriumsapparate. A. *Apparat zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl und zur Bestimmung von Ammoniak.* Der KJELDAHL-Aufschluß geschieht in SCHOTT'schem Kolben mit langem Hals von 35 mm Weite. Nach vollendeter Verbrennung läßt man völlig erkalten, gießt in einem Schuß 100 ccm k. W. zu, was ohne alle Gefahr geschehen kann, läßt das Gemisch wieder erkalten und verbindet den Kolben mit dem Destillationsapparat. Als Verschluss dient ein doppelt durchbohrter Gummistopfen, durch den die Dampfleitungsrohre führen. Das Dampfzuleitungsrohr trägt an seinem nach abwärts gerichteten Teile oben einen Tropftrichter mit Glashahn, an seinem aufwärts gerichteten Teile ein mit Quetschhahn verschlossenes Ventil. Durch den Trichter wird die Lauge zugegeben, die sich auf dem Boden des Kolbens als besondere Schicht unter der k. verd. H_2SO_4 sammelt und erst nach Verschluss des Ventils durch den im Kessel entwickelten



Fig. 109.



Fig. 110.



Fig. 111.

Wasserdampf gemischt wird, wodurch die Fl. sogleich so weit erwärmt wird, daß Dest. sofort beginnt. Diese verläuft äußerst schnell u. glatt ohne Siedeverzug. Die Dampfleitungsrohre seien 8 mm weit u. unten gut abgeschrägt. Nur anfangs v. gekühlt. — Bei der NH_3 -Bestimmung neben organ. Stoffen mittels MgO oder BaO .

muß der Kolben völlig alkalifrei sein, da schon die geringsten Mengen Alkali oder Alkalicarbonat NH_3 aus organ. N-Verbb. abspalten können. Um ein oft eintretendes Schäumen hierbei zu beseitigen, läßt man aus dem Trichter A. zutropfen. CREMER führt das Wasserdampfzuleitungsrohr bei obigem App. durch die Kugel in das erweiterte Ableitungsrohr, wodurch eine Durchbohrung des Stopfens erspart wird. Ein Dampfentwickler bedient mehrere Destillationsapparate.

B. *Pipette mit automatischer Einstellung* (Fig. 109). Das eigentliche Meßgefäß ist eine Vollpipette mit zwei ganz gleichen Röhren, die beide in Spitzen mit gleich engen Öffnungen auslaufen. Mittels Gummistopfens wird diese Pipette dicht in eine zweite, abgekürzte, mit Glashahn versehene Pipette eingesetzt. Die Pipette wird gefüllt durch Eintauchen der untersten Spitze in die Fl. und Saugen an der oberen Öffnung bei offenem Hahn. Sobald aus der oberen Öffnung der unteren Pipette, der Meßpipette, Fl. ausströmt, wird bei fortgesetztem Saugen der Hahn geschlossen. Es strömt dann noch so viel Fl. in die obere Pipette nach, bis der Luftdruck innen u. außen ausgeglichen ist. Durch Heben der Pipette aus der Fl. u. Öffnen des Hahnes entleert man dieselbe. Die Pipetten sind genauer als die üblichen, aber schwieriger auf ein bestimmtes Volum einzustellen.

C. *Scheidetrichter für Erwärmung*. Der eine (Fig. 110) dient für den speziellen Zweck der Prüfung der Margarine auf Sesamöl und besteht aus zwei graduirten, in einander geschliffenen, starkwandigen Reagensgläsern von je 25 ccm Inhalt, von denen das eine ausgezogen und mit Hahnrohr verbunden ist. Das Fett u. die S. werden in das als Stopfen dienende Probiervlas gebracht und bei geöffnetem Hahn des umgekehrten Scheidetrichters erwärmt. Dann wird der Hahn geschlossen, das Rohr geschüttelt und die mit Hahn versehene Hälfte nach unten hingestellt. Bei Abnahme des oberen Reagensglases kann man die untere Fl. ablaufen lassen. — Der andere Scheidetrichter (Fig. 111) ist zur Erwärmung großer Flüssigkeitsmengen bestimmt. Der Trichter ist einseitig zur Form einer Glasschale ausgeblasen. In diesem App. kann auch gleich das Lösungsmittel, eventuell im indifferenten Gasstrom, abdestilliert werden. Emulsionen werden bekanntlich durch Erwärmen leicht getrennt. (Bezugsquelle der Apparate: CH. FUCHS, München.) (Z. Unters. Nahr.- u. Genußsm. 1898. 316—20. Mai. München.) HEFELMANN.

Organische Chemie.

Walther Löb, *Über Verwendung des elektrischen Stromes in der organischen Chemie*. Vf. giebt einen kurzen Überblick über die bei der Elektrolyse u. Elektrosynthese organischer Verbb. maßgebenden Gesichtspunkte, indem er den Unterschied zwischen den bei elektrolytischen Rkk. realisierbaren Bedingungen (Variation der Konzentration und des Druckes in ungeheuer großen Grenzen) und den bei rein chemischen Arbeitsweisen besonders betont. (Chem.-Ztg. 22. 355—57. 4/5.) MEYER.

H. G. Madan, *Notiz über einige Eigenschaften des Methylendijodids*. Methylendijodid hat nach GLADSTONE den Brechungsindex 1,756 bei $10,5^\circ$ für Linie D. Die Dispersion $\mu_{H\gamma} - \mu_{H\alpha} = 0,062$ ist größer als die des Schwefelkohlenstoffs. Obwohl die Fl. gegen Licht sehr unbeständig ist, kann sie doch in manchen Fällen wegen der größeren Dispersion zum Ersatz des Schwefelkohlenstoffs in Spektroskopprismen dienen, besonders da ihr Kp. 181° sehr hoch, und die Fl. nicht brennbar ist. Eine gesättigte Lsg. von Schwefel in Methylendijodid hat μ_D 1,778. Vom Phosphor nimmt Methylendijodid eine gleiche Gewichtsmenge, also etwa das doppelte Volum auf. Die entstehende hellgelbe Fl. hat den hohen Brechungsindex μ_D 1,95. Eine genaue Bestimmung wird dadurch erschwert, daß man, ebenso wie bei Lsgg. von Phosphor in CS_2 , kein scharfes Bild des Schlitzes erhält. Die Lsg. wird vom Licht sehr leicht

angegriffen, wobei sich roter Phosphor niederschlägt. Die *Leg.* ist sicherer als die in OS , und entzündet sich selbst auf Filtrierpapier nicht an der Luft. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 101—2. [21/4.*]) **BODLÄNDER**

R. W. Collinson und W. H. Perkin jun., Lauronolsäure. Lauronolsäure wird durch Natriumamalgam nicht reduziert. Durch Bromwasserstoff wird sie in ein Hydrobromid, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Br}$, verwandelt, F. 133° unter Zers. Bei Behandlung mit Brom in Chloroform leg. giebt die S. ein Bromderivat, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Br}$, F. 185° . Beim Kochen mit verd. Salpeters. wird die Lauronolsäure in eine Substanz $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$, F. 170° , verwandelt, welche mit Wasserdampf flüchtig ist. Bei Oxydation einer *k. Leg.* des Natriumsalzes der Lauronolsäure mit Kaliumpermanganat erhält man eine sirupöse S. der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_6$, die noch näher untersucht wird. Bei Erwärmung mit Schwefelsäure auf $30\text{--}40^\circ$ wird Lauronolsäure vollständig zers., wobei Kohlenoxyd und andere Prodd. entstehen. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 111. [21/4.*]) **BODLÄNDER**

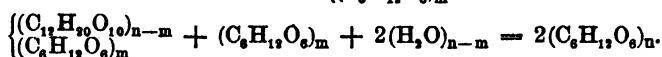
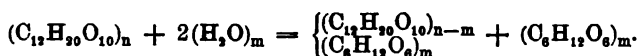
W. H. Perkin jun. u. J. F. Thorpe, Synthese von cis- und trans-Caronsäure. **BAEYER** hat nachgewiesen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2796; C. 97. I. 97), daß die durch Oxydation von Caron mit alkal. Permanganat dargestellte cis- u. trans-Modifikation der Caronsäure beim Erhitzen mit Salzsäure Terebinsäure liefern. **BAEYER** schloß daraus, daß die beiden Caronsäuren die cis- u. trans-Formen der Dimethyltrimethylen-dicarbon-säure, $\text{CH}_3 > \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ seien. Diese Konstitution wurde von den Vff. durch Synthese der SS. bewiesen.

Bromiert man das Anhydrid der β - β -Dimethylglutarsäure und gießt das Prod. in Äthyl- oder Methylalkohol, so erhält man leicht die folgenden Ester: α -Bromdimethylglutarsäureäthylester, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ist eine farblose Fl., $K_{p_{20}}$ 180° ; der entsprechende Methylester hat $K_{p_{20}}$ 155° . Der saure Äthylester der α -Bromdimethylglutarsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ist ein dickes Öl, $K_{p_{20}}$ 240° ohne Zers. Der Methylester der α - α' -Dibromdimethylglutarsäure, $\text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, ist eine farblose, etwas zähe Fl., $K_{p_{20}}$ 172° . Die Methyl- u. Äthylester der Monobroms. und ihr saurer Äthylester geben bei Behandlung mit alkoh. Kali ein Gemisch von SS., das bei $180\text{--}200^\circ$ sd. u. aus einem Gemisch der cis- und trans-Caronsäure besteht. Die beiden SS. können durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Ammonsalze in h. A. getrennt werden. Das wl. Ammonsalz ist das der trans-Caronsäure; glänzende Prismen, F. 212° , aus W. Die S. giebt ein wl. krystallin. Silbersalz u. kein Anhydrid. Aus dem ll. Ammonsalz erhält man die cis-Caronsäure in Tafeln, F. 174° ; sie giebt ein Anhydrid, F. $54\text{--}56^\circ$. Die SS. sind mit den von **BAEYER** dargestellten Caronsäuren identisch. Die Vff. untersuchen die Einw. der bromhaltigen Ester auf Natriummalonsäureester. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 107—8. [21/4.*]) **BODLÄNDER**

Harold Johnson, Die Hydrolyse von Stärke durch Säuren. Es treten bei der Hydrolyse durch SS. ganz andere Zwischenprodd. auf, als bei der Inversion durch Diastase, ganz abgesehen davon, daß als Endprod. Dextrose und nicht Maltose auftritt. Auch Amyloine (Molekularaggregate von Maltose mit Amylingruppen) treten bei der Säureeinw. nicht auf. Es wurden die Zwischenprodd. der Einw. von S. durch A. fraktioniert. Ihre Drehung und ihre Reduktion stehen immer in solchem Verhältnis, daß man die Prodd. in jedem Stadium als Gemische von Dextrose und Amylingruppen auffassen kann. Man kann die Beziehungen zwischen Drehung und Reduktion, die immer konstant bleibt, durch die Gleichung ausdrücken:

$$[\alpha]_{D_{20}}^x = 195 - \frac{(195 - 52,8) K_{ss}}{100}$$

Es bedeutet α die spezifische Drehung, K das Reduktionsprodukt, ausgedrückt in Prozenten Dextrose. Während bei der Einw. von Diastase die Drehungen der Zwischenprodd. zwischen 190 und 150° liegen, variieren sie bei der Einw. der Säure zwischen 80 und 190°. Die Zwischenprodd. verhalten sich bei der Dialyse wie Verbindungen, nicht wie Gemische von Dextrose und anderen Kohlehydraten. Ihr Drehungsvermögen wird durch die Dialyse nicht verändert. Durch Hefe Saaz und Apiculatus werden sie nicht vergoren. Mit Phenylhydrazinacetat geben sie gummiartige Ndd. Bei weiterer Hydrolyse mit S. werden sie vollständig in Dextrose verwandelt. Ihre Löslichkeit in A. nimmt bei steigender Drehung ab. Auch in Bezug auf die Einw. von Diastase unterscheiden sich die Zwischenprodd. der Säureumwandlung wesentlich von denen der Einw. von Diastase. Die Drehung der Prodd. wird durch Einw. von Diastase nur wenig verringert. Die Einw. von SS. auf Stärke drückt der Vf. durch die Gleichungen aus:



Die Zwischenprodukte faßt der Vf. als Molekularaggregate von Dextrose mit Amylingruppen, $(C_{11}H_{20}O_{10})_n$, auf u. bezeichnet sie als *Glucoamyline*. Solche Prodd. sind unter dem Namen Gallisin in technischer Glucose nachgewiesen worden. Der Vf. nimmt an, daß das Stärkemolekül aus einer großen Anzahl Dextrosemoleküle durch Kondensation entstanden ist; je zwei von ihnen sind zu einem Maltosemolekül näher vereinigt. Bei der Einw. von SS. werden die Maltosereste zuerst gespalten, während sie bei der Einw. von Diastase unverändert bleiben. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 106—7. [21/4.*].) BODLÄNDER.

James Walker und John K. Wood, Darstellung von festem Ammoniumcyanat. LIEBIG und WÖHLER erhielten beim Einleiten von Cyansäuredampf in trocknes Ammoniak ein Prod., welches sie für basisches Ammoniumcyanat ansahen. Wahrscheinlich war es aber das normale Cyanat in Mischung mit Harnstoff u. Cyamelid. Die Darst. des reinen Ammoniumcyanats gelingt, wenn man die Verbindungswärme von Ammoniak u. Cyanwasserstoff ableitet. Man setzt eine Lsg. von Ammoniak in wasserfreiem Ä. allmählich zu einer Lsg. von Cyanwasserstoff in wasserfreiem Ä., wobei beide Legg. auf -20° abgekühlt werden. Es scheidet sich ein gelatinöser Nd. ab, der zu einer weißen, spröden M. eintrocknet. Der Körper besteht bei Ausschluss von Feuchtigkeit u. guter Abkühlung aus reinem *Ammoniumcyanat*, NH_4CNO . Er öst sich in W. ohne Rückstand u. giebt eine gegen Lackmus neutrale Lsg., ist also frei von Cyamelid und Ammoniak. Bei Behandlung mit Salpeters. erfolgt keine B. von Harnstoffnitrat. Silbernitrat giebt einen Nd. von Silbercyanat. Im geschlossenen Rohr kann das Ammoniumsalz ziemlich lange ohne merkliche Zers. aufbewahrt werden. Bei 60° kontrahiert sich das Salz merklich; zwischen 76 und 89° schm. es, erstarrt sofort wieder u. schm. erst bei 128° von neuem. Während des ersten Schmelzens entweicht etwas Ammoniak. Beim ersten Schmelzen geht die Substanz in Harnstoff über, welcher sich infolge der Umwandlungswärme etwas zersetzt. Die starke Kontraktion zeigt die Temperatur an, bei der die Umwandlung mit beträchtlicher Geschwindigkeit beginnt. Man kann durch 5-stündige Erwärmung auf 61° das Cyanat fast vollständig in Harnstoff verwandeln. Bei 43° gehen in 20 Stunden nur 28% in Harnstoff über. Immer erfolgt bei der Umwandlung eine B. von etwas Cyamelid und Ammoniak. Die Bestimmung des genauen Umwandlungspunktes u. die Darst. von Alkylammoniumcyanaten wird von den Vff. vorgenommen werden. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 108—10. [21/4.*].) BODLÄNDER.

Emily C. Fortey, *Notiz über Hexamethylen und seine Derivate*. In einer früheren Mitteilung hat Vf. (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. No. 182. 161; C. 97. II. 540) festgestellt, daß aus amerikanischem PAe. Hexanaphten dargestellt u. mit Hexamethylen identifiziert worden ist. Inzwischen wurde das Hexamethylen auch aus galizischem Petroleum durch fraktionierte Dest. erhalten. Die reinste Fraktion hat Kp. 81,75° und D₄° 0,7899. Es wurden folgende Derivate dargestellt. *Monochlorhexamethylen*, C₆H₁₁Cl, entsteht bei mehrstündigem Einleiten eines Stromes von trockenem Chlor. Es ist eine farblose Fl. Kp.₆₆. 141,3—141,6° und D₄° 0,9991. — Leitet man einen schnellen Chlorstrom in erhitztes Hexamethylen, so entsteht neben dem Mono- und Trichloride das *Dichlorhexamethylen*, C₆H₁₀Cl₂. Die Fl. ist im reinen Zustande farblos, wird aber an der Luft schnell blau u. sd. unter geringer Zers. bei 194—195°. Bei Erwärmung mit konz. Schwefels. geben Mono- u. Dichlorhexamethylen eine tiefrote Färbung. Erhitzt man Dichlorhexamethylen mit Chinolin, so entsteht eine kleine Menge einer bei 80—90° sd. Fl., welche Dihydrobenzol zu sein scheint; ihre alkoh. Lsg. giebt mit Schwefels. blaue Färbung. Tetrahydrobenzol wurde durch 7—8-stündiges Erhitzen von Monochlorhexamethylen mit Chinolin erhalten. Es ist eine farblose Fl., Kp.₆₆. 82,3°, identisch mit dem von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 230; C. 93. I. 518) dargestellten Prod. *Monobromhexamethylen* konnte durch direkte Bromierung von Hexamethylen auch bei Ggw. von Bromüberträgern nicht erhalten werden. Dagegen gelang es, eine kleine Menge der Verb. durch Einw. wss. Bromwasserstoffs auf Tetrahydrobenzol darzustellen. Es ist eine farblose Fl., Kp. 162—163° unter schwacher Zers. Weitere Derivate des Hexamethylens sollen noch dargestellt werden. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 103—4. [21/4*].)

BODLÄNDER

F. Bodroux, *Einwirkung von Brom auf einige Phenole bei Gegenwart von Aluminiumbromid*. Behandelt man Phenole mit einem Überschuß von Brom, welches 1% Aluminium gel. enthält, dampft nach 6 Stdn. ab u. krystallisiert das Prod. aus einem geeigneten Lösungsmittel um, so erhält man folgende Verb.: *Pentabromphenol* (KÖRNER, LIEBIG'S Ann. 137. 210), aus Phenol, lange Nadeln aus A., F. 225°. — *Tetrabrom-o-kresol*, C₆Br₄(CH₃)(OH), aus o-Kresol, lange, weiße Nadeln aus Chlf. oder A., F. 207—208°. — *Tetrabrom-m-kresol*, C₆Br₄(CH₃)(OH), aus m-Kresol, lange, weiße, seidenartige Nadeln aus A. oder Chlf., F. 194°. — *Tetrabrom-p-kresol*, C₆Br₄(CH₃)(OH), lange, weiße, seidenartige Nadeln aus A. oder Chlf., F. 198—199°. — Thymol liefert Tetrabrom-m-kresol, entsprechend der B. von Pentabromtoluol aus Cymol. Hydrochinon giebt neben komplexen Prodd. etwas *Tetrabromhydrochinon*, C₆Br₄(OH)₂. — Aus o-Nitrophenol entsteht *4,6-Dibrom-o-nitrophenol*, blaßgelbe Prismen aus A., F. 117—118°, aus p-Nitrophenol *2,6-Dibrom-p-nitrophenol*, farblose Prismen und Blättchen aus A., F. 141°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1282—85. [2/5*] Lab. der Univ. Poitiers.)

POISSON

J. T. Hewitt und F. Dixon, *Die Kondensation von Chloralhydrat mit Oxaldehyd*. MICHAEL und RYDER haben dem Kondensationsprod. von Chloralhydrat mit Oxaldehyd die Formel C[C₆H₄(CH₃)(OH)]₂CH(OH)₂ zugeschrieben. Die Vff. erhielten beim Erhitzen des Aldehyds mit dem Phenol in wss. Lsg. während 16 Stunden auf 110° ein farbloses Prod., F. 252—263°, der Formel C₁₆H₁₄O₆. Aus der Siedepunktschmelze der alkoh. Lsg. ergab sich für die Verb. das Molekulargewicht 296—336. Erhitze man die S. in einer Leuchtgasatmosphäre, so verliert sie ein Molekül W. und giebt ein fast farbloses Laktone der Formel C₁₆H₁₄O₅. Ein Triacetylderivat des Laktone entsteht, wenn man die S. mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid erhitzt. Diese Verb. ist farblos u. hat F. 189°. Kocht man die S. mit überschüssigem Benzoylchlorid u. gießt die h. Lsg. in PAe., so erhält man ein Tribenzoylderivat des Laktone der Formel C₃₁H₂₀O₅; die Verb. hat keinen bestimmten F., ist unl. in W.

A. und PAe. und geht bei längerer Aufbewahrung unter verdünntem A. in ein Dibenzolat der S. über. Dieses hat die Formel $C_{10}H_4O_8$, hat F. 204° und ist ll. in A. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 102—3. [21/4*.]) BODLÄNDER.

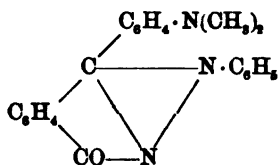
Arthur Michaël, *Über das Verhalten von Benzaldehyd gegen Phenol*. Vf. hat frühere Verss. wiederholt und dabei, entgegen der Annahme RUSSANOW's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1943) bestätigt, daß Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenol bei Ggw. einer geringen Menge S. ein Diphenylmethanderivat liefert, u. erst Anwendung von verhältnismäßig viel Schwefels. zu einem Triphenylderivat führt, wie RUSSANOW es bei seinen Verss. erhalten. Die erste Phase der Aldehydphenolrk. ist nach Vf.'s Ansicht die B. eines sekundären Carbinols durch Aldolisierung; die weitere Rk. hängt von der Natur dieses Carbinols, von der Ggw. des Wasserentziehers und von dem noch vorhandenen Phenol ab. Die aus Acet- und Benzaldehyd mit mehrwertigen Phenolen entstehenden Hydroxycarbinole kondensieren sich sofort unter Abspaltung von W., die Rk. verläuft äquimolekular. Bei einem weniger reaktionsfähigen Phenol, wie Phenol selbst, richtet sich die Rk. nach der Menge der vorhandenen S.; bei wenig S. findet nur der Zerfall des Carbinols statt, bei mehr S. tritt weitere Kondensation mit einem zweiten Molekül Phenol ein. Einw. von Benzaldehyd auf β -Naphthol, von Formaldehyd auf Phenol führte zu Benzal- β -dinaphtyloxyd, resp. Dihydroxydiphenylmethan (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 947), und soll das Verhalten von Hydroxybenzhydrolen gegen Phenole näher studiert werden. (J. pr. Ch. [2] 57. 334—36. 22/4. Tuft's College, U. S. A.) ROTH.

Adrian, *Über das Methylsalicylat*. Im Hinblick auf die therapeutische Verwendung, welche das Methylsalicylat findet, hat Vf. die physikalischen und chem. Eigenschaften sowohl des durch Dest. gereinigten Methylsalicylats, als auch des Wintergreenöls geprüft. Das erstere sd. zwischen $220-223^\circ$, D^{16}_D 1,15—1,20, wl. in W., ll. in A. u. Ä. Es färbt sich mit Fe_2Cl_6 in wss. Lsg. violett. Der Ester besitzt die Eigenschaften einer S., da er mit Kali ein krystallisierbares Salz liefert. Konz. Ammoniak zers. den Ester mit der Zeit schon in der Kälte. D. u. Kp. sind die wichtigsten Indizes für die Reinheit des Esters, dem häufig freier Methylalkohol oder A. zugefügt wird. — Physiologische Verss. haben die Vorzüge des Methylsalicylats vor dem natürlichen Wintergreenöl dargethan. Die Destillationsprobe gestattet, wegen der Ggw. von Gaultherien in letzterem, beide Präparate zu unterscheiden; außerdem giebt die Temperaturerhöhung beim Mischen mit dem gleichen Vol. konz. Schwefels. Anhaltspunkte für die Differenzierung. Der künstlich dargestellte Ester erhitzt sich dabei nicht u. wird nicht braun. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 422—24. 1/5.)

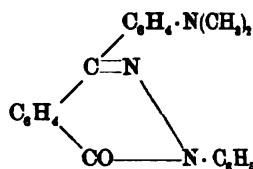
PROSKAUER.

A. Haller und A. Guyot, *Über die Dimethylamidodithylamido-o-benzoyl- und o-benzylbenzoesäure und einige Derivate derselben*. Die Vff. teilen mit, daß LIMP- RICH in seiner Arbeit über die Dimethylanilinphthaloyls. (LIEBIG'S ANN. 300. 228; C. 98. I. 1171) Resultate publiziert, die sie schon früher erhalten und zum Teil veröffentlicht haben (C. r. d. l'Acad. des sciences 109. 204; Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 664; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 551 und 17. 582). *Dimethylamidobenzoylbenzoesäure*. Der F. ist früher zu 199° angegeben worden. Die S. krystallisiert aus W. mit Krystallwasser. F. der wasserfreien S. (nach dem Erhitzen auf 120°) $203-204^\circ$. Bariumsalz, $C_{17}H_{15}O_6N_2Ba + 2H_2O$, hellgelbe, etwas dichroitische, prismatische Nadeln. Magnesiumsalz, $C_{17}H_{15}O_6N_2Mg + 6H_2O$, dicke, gelbliche Krystalle mit leichtem Dichroismus. Chloroplatinat, $C_{17}H_{15}O_6N_2H_2ClPtCl_4 + 2H_2O$, durchsichtige, orangefarbene Prismen. Das Bariumsalz liefert bei der trockenen Dest. *Dimethyl-p-diamidobenzophenon*, $C_6H_4COC_6H_4N \cdot (CH_3)_2$, F. 92° . Erhitzt man gleiche Moleküle Dimethylamidobenzoylbenzoes. und Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. auf 130° ,

so erhält man schöne, farblose Nadeln vom F. 158°, wl. in A. u. Ä., l. in Chlf. und Bzn. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man glänzende, dicke Krystalle mit Krystallbenzin. Der Körper entspricht einer der beiden folgenden Formeln:



oder



Dimethylamidophenylphtalid (Dimethylanilinphtalid), $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{O} \end{array}$,

wird erhalten, wenn man Natriumamalgam zu einer Suspension der Dimethylamidobenzoylbenzoës. in W. hinzufügt, nach dem Farbloswerden der Fl. filtriert und ansäuert. Weiße Blättchen aus Chlf., F. 188°. LIMPRICHT hat zu Reduktion Zinkstaub und Ammoniak angewandt.

Dimethylamidobenzoylbenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \quad \text{O} \end{array}$, wird erhalten, wenn man die zuletzt beschriebene Reduktion mit Natriumamalgam länger fortsetzt oder besser mit Zinkstaub und Kalilauge energisch reduziert. Dicke Prismen oder große Blättchen aus Eg. oder A., F. 174°. Methylester, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{O} \end{array}$. Durch Sättigen einer alkoh. Lag. der S. mit HCl. Dicke, farblose, durchsichtige Prismen, F. 62°. Ohne Zers. destillierbar. Färbt sich in essigs. Lag. mit PbO_2 intensiv violett.

Diäthylamidobenzoylbenzoësäure. Schon früher beschrieben. Krystallisiert aus Methyl- u. Äthylalkohol mit einem Molekül des Lösungsmittels. F. der wasserfreien S. 180°. Bei der Kondensation mit Diäthylanilin bei Ggw. von Essigsäureanhydrid oder Chlorphosphor entsteht *Diäthylanilinphtaleïn*. Schöne Blätter oder Nadeln, F. 128°, zwl. in A. u. A., zl. in Chlf. u. Bzn. Bei mäßiger Reduktion giebt auch diese S. ein Phtalid. Stärkere Reduktion mit Zinkstaub u. Natronlauge liefert *Diäthylamidobenzoylbenzoësäure*. Helle, durchsichtige Tafeln aus A., F. 108°, sl. in h. A. *Diäthylamido-*

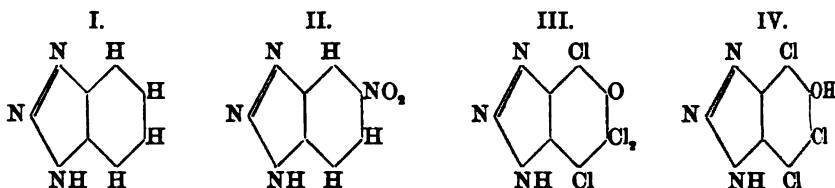
m-oxy-o-benzoylbenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \quad \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$. In einem von BINDSCHNIEDER genommenen Patent beschrieben (Mon. scient. 1896. 154; 1897. 57). Schöne, weiße Nadeln, F. 203° unter Zersetzung, wl. in A. Bei Reduktion mit Zinkstaub und Kalilauge entsteht aus dieser Säure *Diäthylamido-m-oxybenzoylbenzoësäure*,

$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \quad \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$. Kleine, weiße Nadeln aus Eg., F. 188°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1248—51. [2/5.*].) POSNER.

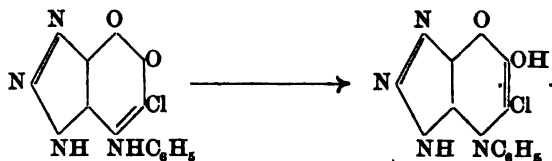
O. Zwingenberger u. R. Walther, *Beiträge zur Kenntnis isomerer Methenylphenyltolylamidine*. Nach einleitenden Worten über isomere Stickstoffverbb. kommt Vf. auf Grund der folgenden Unterss. zu dem Schluss, daß die von v. PECHMANN beobachtete Isomerie bei Amidinen thatsächlich besteht. Methenyldiphenylamidine + p-Toluidin und Methenyldi-p-tolylamidine + salzsaures Anilin ergeben isomere Methenylphenyl-p-tolylamidine, die den aus p-Formtoluid + Anilin und Formanilid + p-Toluidin durch Einw. von PCl_5 entstehenden isomer sind. Letztere zeigen eine Differenz der FF. von 4° und größere Verschiedenheiten in Löslichkeit und Salzen. Die Methenylphenyl-o-tolylamidine (aus Methenyldiphenylamidin u. o-Toluidin, resp. aus Methenyldi-o-tolylamidin und Anilin) ähneln einander sehr und sind mit den aus o-Formtoluid + Anilin mittels PCl_5 dargestellten Amidin identisch. Dagegen

o-Toluidin. F. 97—98° (Platinsalz, F. 205—206°, Pikrat, F. 170°). Ebendasselbe Amidin entsteht auch aus Menthenyldi-o-tolylamidin + salzsaurem Anilin, sowie aus o-Formtoluid und Anilin, während Formanilid, o-Toluidin und PCl_5 ein *Menthenyl-phenyl-o-tolylamidin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) = \text{CHNHC}_6\text{H}_4$, F. 109—110°, liefert. (Platinsalz, F. 209 bis 210°, Pikrat, F. 176°.) Das Amidin vom F. 98—100°, geht beim Erhitzen in PAe. in das isomere, F. 109—110°, über. (J. pr. Chem. [2] 57. 209—31. 22/4. Organ. Lab. Techn. Hochschule. Dresden.)
ROTH.

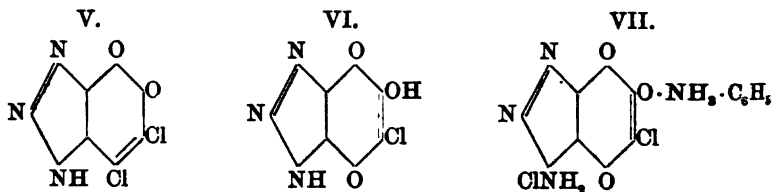
Th. Zincke, *Über Ketochloride und o-Diketone des Azimidobenzols*. Nach früheren Mitteilungen verhält sich das p-Oxychinolin in bezug auf B. von Ketochloriden und gechlorten Chinonen sehr ähnlich dem β -Naphtol, Vf. dehnte seine Unters. auf andere heterocyclische Verbb. aus, so zunächst in Gemeinschaft mit STOFFEL und PETERMANN auf das leicht zugängliche *Azimidobenzol* (I.). Es zeigte sich auch bei den Derivaten des Azimidobenzols große Analogie mit den Naphtalinderivaten, die Stickstoffgruppe kommt, abgesehen davon, daß die verchiedenen Derivate infolge der NH-Gruppe schwache SS. sind, kaum zum Ausdruck. Vf. ging bei seinen Vers. vom *Nitroazimidobenzol* (Formel II.) aus, das, zur Amidoverb. reduziert, beim Behandeln mit Chlor in ein *Ketochlorid*, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{ON}_2\text{H}$, (Formel III.) übergeht, aus dem durch Reduktion das entsprechende *Phenol*, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})\text{N}_2\text{H}$ (Formel IV.), erhalten wird.



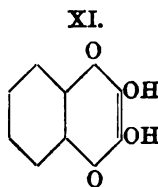
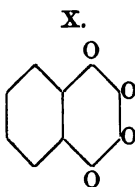
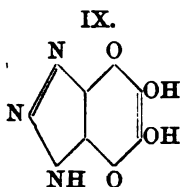
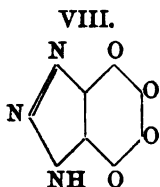
Salpeters. oxydiert das Phenol zu einem *Dichlor-o-chinon*, (Formel V.), das sich zu dem entsprechenden Hydrochinonderivat reduzieren läßt. Das *Dichlor-o-chinon* des Azimids ähnelt im Aussehen u. Verhalten sehr dem Dichlor- β -naphtochinon, tauscht mit Anilin 1 Atom Chlor (wohl das in p-Stellung befindliche Atom) gegen NHC_6H_5 aus, die so entstehende Verb. geht ebenso, wie bei dem entsprechenden Derivat des β -Naphtochinons, durch Verschiebung des H-Atoms in die *Oxyverbindung* über:



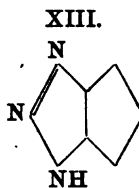
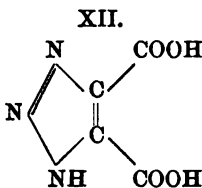
Durch Erhitzen mit Salzs. wird der Anilinrest eliminiert unter B. des Azimidoderivates (VI.). Dieser Körper geht durch gleichzeitige Addition von Anilin und HCl in die Verb. (VII.) über. Das *Chloroxychinon* der Azimidreihe geht durch



sichtige Oxydation in ein *Tetraketoderivat* (Formel VIII.) über, das durch Wasserstoffaufnahme in ein *Dioxydiketon* (Formel IX) übergeführt wird; beide Körper sind ganz analog dem Tetraketohydronaphtalin, resp. Isonaphtazarin (Formel X und XI).



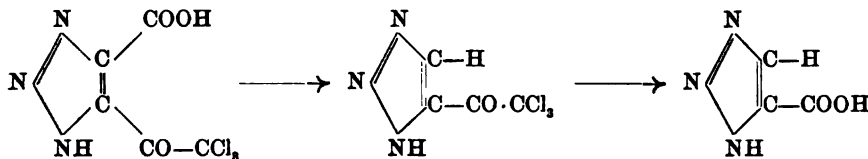
Durch stärkere Oxydation des Chloroxychinons entsteht die *Phthalsäure* der Azimido-reihe (Formel XII.), Vers. den 6-gliedrigen Ring durch Spaltung in den fünf-gliedrigen (XIII.) überzuführen gelang nicht.



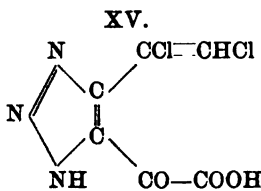
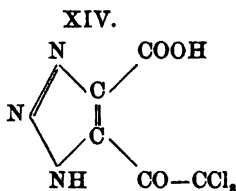
Der Konstitutionsbeweis für die verschiedenen Derivate des Azimidobenzols wurde durch die Spaltung des Azimidodichlor-o-chinons mittels Chlorkalk erbracht, die Rk. verläuft in folgender Weise:



Die $\text{S. C}_6\text{N}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ geht durch Abspaltung von Chloroform in die schon erwähnte Dicarbons. über, ihr kommt daher die Konstitution (XIV.) zu, und kann sie nur aus einem o-Chinon sich bilden. Beim Erhitzen giebt diese S. unter CO_2 -Entw. einen indifferenten Körper, der durch Alkali in Chloroform und die Monocarbons. des Pyrroldiazols zerfällt:



In ähnlicher Weise erbringt Vf. den Konstitutionsbeweis für das Chloroxychinon und das Trichlorphenol des Azimidobenzols. Durch NaOH wird das *Azimidodichlor-o-chinon*, im Gegensatz zum Dichlor- β -naphtochinon, ohne neue Ringbildung zu einer S. (XV.) gespalten, die durch Chlorkalk in eine um CO ärmere S. übergeführt wird.



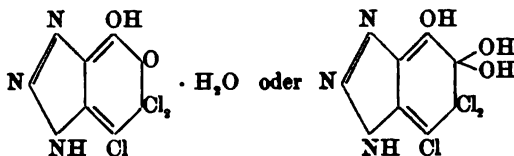
Das *Ketochlorid*, $C_8N_2HCl_2O$ zerfällt mit $NaOH$ in folgender Weise:



während Einw. von $W.$ nach der Gleichung:



verläuft. Im ersten Falle entsteht Spaltung des Kohlenstoffringes, im zweiten Falle dagegen steht die Verb. $C_8N_2H_4Cl_2O_2$ noch in naher Beziehung zum Dichlor-o-chinon und besitzt die Formel:



woraus für das Ketochlorid die früher angegebene Konstitution folgt. (J. pr. Chem. [2] 57. 319—29. 22/4. (März.) Marburg.) ROTH.

A. G. Perkin u. P. J. Wood, *Die gelben Farbstoffe verschiedener Verfälschungen von sizilianischem Sumach. Teil V.* Die Blätter von *Pistacia lentiscus* enthalten einen gelben Farbstoff der Formel $C_{16}H_{10}O_8$, der eine in farblosen Nadeln, F. 204 bis 206° krystallisierende Acetylverb., $C_{16}H_8O_8(CH_3CO)_2$ giebt. Da der Farbstoff bei der Zers. Galluss. u. Phloroglucin giebt, ist er mit dem *Myricetin*, dem Farbstoff von *Rhus coriaria* identisch. Es scheinen zwei Gerbstoffe in den Blättern vorhanden zu sein. Der eine, der in Essigäther l. ist und bei der Zers. Galluss. liefert, ist augenscheinlich Gallusgerbs. Der andere ist unl. und giebt bei der Kalischmelze Essig-, Phloroglucin und Galluss. Bei Digestion mit verd. Schwefels. giebt er einen roten Farbstoff, der den Anhydriden der Catechugerbstoffe ähnlich ist. Die Blätter enthalten 11,3% Tannin und scheinen ein wertvolles Gerbmateriale zu sein, sind aber nicht für dieselben Zwecke verwendbar, wie Sumach.

Die Blätter und Stengel von *Tamaris gallica* u. *T. africana* enthalten denselben Farbstoff. Er hat die Formel $C_{16}H_{10}O_8$ und bildet eine Acetylverb., F. 169—171°. Bei der Zers. mit Alkali entstehen Phloroglucin und Protocatechus.; Jodwasserstoff spaltet Jodmethyl ab, wobei der Farbstoff in Quercetin übergeht. Es liegt demnach ein neuer *Methyläther des Quercetins* vor, der vom Rhamnetin und Isorhamnetin durch die größere Löslichkeit in A. verschieden ist. Der Gerbstoff (8,4%) besteht aus Ellagitannin und Gallotannin, da er bei der Zers. Ellags. und Galluss. liefert.

Die Blätter von *Ailantus glandulosa* enthalten Quercetin. Der Gerbstoff (11,9%) ist ein Gemisch von Ellagitannin und Gallotannin. Als Gerbstoff sind die Blätter fast wertlos, da sie die Haut zwar tief färben, aber kaum gerben. Aus den Blättern von *Ficus carica* konnte nur eine sehr kleine Menge Farbstoff abgeschieden werden, so daß es noch nicht gelang, ihn zu bestimmen. Die Blätter sind von Gerbmateriale frei. Gambuzzo, die Stengel von *Rhus coriaria*, enthalten etwas *Myricetin* und Gallusgerbs. Die Gallen von *Pistacia terebinthus* enthalten etwas *Myricetin*. *Cercoceps decandolleana* (Mangrove) enthält keinen gelben Farbstoff. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 104—5. [21/4*.] BODLÄNDER.

William J. Sell und F. W. Dootson, *Die Chloride des Pyridins. Teil I.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Pyridin wurden folgende Verbb. erhalten. 1. Ein *Dichlorpyridin*, F. 87—88°. — 2. Ein *Trichlorpyridin*, F. 49—50°. — 3. Ein *Trichlorpyridin*, F. 71—72°. — 4. Ein *Trichlorpyridin*, F. 67—68°. — 5. Ein *Tetrachlorpyridin*, F. 90—91°. — 6. Ein *Tetrachlorpyridin*, F. 21—22°. — 7. Ein *Tetra-*

chlorpyridin, F. 74—75°. — 8. *Pentachlorpyridin*, F. 123—124°. (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 110. [21/4*].) BODLÄNDER.

Arnaud, Einwirkung von Alkalien auf Ouabain. Wss. oder alkoh. Lsgg. von Alkalien hydrolysieren Ouabain selbst in der Hitze nicht, sondern liefern eine durch Hydratisierung ohne Verdoppelung und ohne Zuckerabspaltung entstehende Säure, welche Lackmus rot färbt, aus Carbonaten der Alkalien und alkal. Erden CO₂ frei macht und sll. Salze liefert. *Ouabainsäure*, C₂₀H₄₈O₁₁, entsteht, durch 12stündiges Erhitzen von Ouabain mit einer Lsg. von 3 Teilen Strontiumhydrat in 10 Tln. W. Die Fl. wird h. mit CO₂ übersättigt, filtriert u. im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup giebt beim Eingießen in die 10fache Menge absoluten A. weisse Flocken des Strontiumsalzes, welche nach u. nach mikrokristallinisch werden. Das Salz wird mit W. und der eben nötigen Menge Schwefels. zersetzt und die filtrierte Fl. im Vakuum eingedampft. Gelblich weisser, gummiähnlicher, amorpher Körper, sll. in W. und A., unl. in Ä., F. gegen 235° unter Zers. Linksdrehend. Liefert beim Kochen mit verd. Minerals. Rhamnose und ein Harz. Die Alkalisalze werden als mikrokristallinische Fällung aus alkoh. Lsg. der S. mit Lsg. von K oder Na in A. erhalten; sll. in W. und beim Eindampfen der wss. Lsg. nicht krystallisierend, unl. in Alkohol. *Natriumsalz*, C₂₀H₄₇NaO₁₁·3H₂O. Verliert das Wasser bei 130°. *Strontiumsalz*, (C₂₀H₄₇O₁₁)₂·Sr·6H₂O, von gleichen Eigenschaften. *Bariumsalz*, (C₂₀H₄₇O₁₁)₂·Ba·nH₂O. Dem vorigen sehr ähnlich. In wässriger Lösung bei 20° [α]_D = —46°40'. Das Bleisalz ist sll. in W., doch giebt basisches Bleiacetat eine weisse, amorphe, unl. Fällung. Man kann die Ouabains. auch durch Erhitzen des Ouabains mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhalten, doch wird diese Lösung beim Eindampfen zersetzt. Kalte Alkalien wirken auf Ouabain nicht ein, sondern erhöhen nur dessen Drehungsvermögen. Ouabain läst sich durch Anhydrierung der Ouabains. nicht zurückgewinnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1280—82. [2/5*].) POSNER.

Physiologische Chemie.

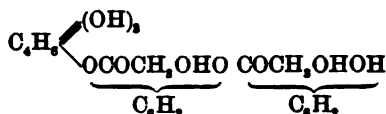
O. Hesse, Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. Erste Mitteilung. (Vgl. S. 1137.) Vf. macht zunächst Angaben über die Bestimmung und die Extraktion der Flechten, die durchweg mittels Ä. vorgenommen wurde. Vf. berichtet über folgende Flechten: *Usnea longissima*, *U. barbata*, *Evernia vulpina*, *E. divaricata*, *E. prunastri*, *E. furfuracea*, *Ramalina pollinaria*, *R. ceruchis*, *Rocella Montagnei*, *R. fuciformis*, *R. peruviana*, *R. tinctoria*, *R. portentosa*, *R. canariensis*, *R. sinensis*, *R. decipiens*, *Darbshirella gracillima*, *Dendrographa leucophaea*, *Roccellaria intricata*, *Reinkella lirellina*, *Cladonia rangiferina*, *Cl. pyxidata*, *Cl. coccifera*, *Cl. rangiformis*, *Cetraria islandica*, *C. juniperina* und *C. pinastri*.

Usninsäure aus *Usnea longissima* durch Extraktion mit Ä. neben *Barbatins.*, früher als α-Usnins. bezeichnet, doch ist das Präfix α überflüssig, da die angebliche β-Usnins. ein Gemisch von α-Usnins. mit Atranorin ist. Auf Grund der Löslichkeit des usninsäuren Kaliums in Ä. läst sich die Usnins. von anderen Flechtens. trennen. Usnins. mit A. oder noch besser mit Aceton erhitzt, liefert *Decarbusnins.*, F. 178°, nach dem Schema: C₁₉H₁₆O₉ + H₂O = CO₂ + C₁₇H₁₄O₈. *Barbatinsäure*, wohl C₂₂H₂₄O₉, farblose Nadeln, F. 186°. *Salze*: Kaliumsalz, Nadeln, 2C₂₂H₂₄O₉K + 3H₂O. Bariumsalz, weisse Nadeln, zl. in h. W., (C₂₂H₂₄O₉)₂Ba + 3H₂O. Kupfersalz, apfelgrüner Nd., (C₂₂H₂₄O₉)₂Cu, sich bei etwa 130° verändernd. *Äthylester*. Beim Erhitzen von barbatinsäurem Kalium mit C₂H₅J auf 150°. Prismen, ll. in Ä. und A., unl. in W., F. 132°. FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. blauviolett. In einer Flechte von japanischen Chinarinden, die zur Gattung *Usnea barbata* gehört, isolierte Vf. neben

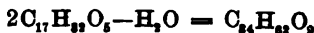
Usnina. eine S. von der Zus. $C_{90}H_{72}O_{15}$, die er als *Usnars.* bezeichnete, zu Kugeln aggregierte Nadeln, F. über 260° , unl. in W., l. in h. A. und h. Eg., und einen indifferenten Körper, *Usnarin*, sternförmig aggregierte farblose Prismen, F. 180° , dessen Natur aus Mangel an Material noch nicht festgestellt werden konnte. In *Evernia vulpina* wies Vf. *Vulpins.*, F. 147° , neben *Atranorin*, F. 187° , nach, in *Evernia divaricata* die *Divaricats.*, $C_{11}H_{12}O_6OCH_3$, farblose Prismen, F. 129° , ll. in A. und Chlf., unl. in PAe.; ihre alkoh. Lösung färbt $FeCl_3$ purpurviolett. Bariumsals, $C_{11}H_{12}O_6Ba + 2H_2O$, swl. in k. W. Aus Everniaarten isolierte Vf. die *Everna.*, weiße, kleine Nadeln, F. $168-169^{\circ}$, $C_{16}H_{18}O_8OCH_3$. Evernsaures Kaliumsals, zarte, kleine Nadeln, swl. in k. W., $C_{17}H_{18}O_8K + 2H_2O$, bei 100° nur 1 Mol. Krystallw. verlierend. Beim Erhitzen des Kaliumsalses mit A. und C_2H_5J auf 100° bildet sich statt des erwarteten Evernsäureäthylesters, neben Orcin, CO_2 und Jodkalium der *Evernsäureäthylester*, farblose Prismen, F. 72° , ll. in A., nach folgender Gleichung:



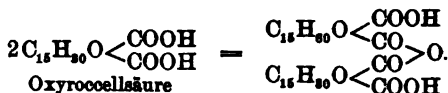
Spaltung der Everna. durch Baryt liefert Orcin u. *Evernsäure*, $C_6H_8O_4 + H_2O$, F. 157° , die bei der Behandlung mit HJ Orcin liefert. Bariumsals: a. neutrales, $(C_6H_8O_4)_2Ba + 8H_2O$, kleine, farblose Nadeln; b. basisches, $C_6H_8O_4Ba + H_2O$, kleine Nadeln. *Ramalsäure*, $C_{16}H_{18}O_8OCH_3$, weiße Nadeln, F. 179° , swl. in A. und Ä., zl. in h. Eg., ebenfalls in Everniaarten neben Everna. Kaliumsals, $C_{17}H_{18}O_8K$, Bariumsals, in W. fast unl. Mit Baryt liefert diese S. auch neben Orcin Evernina, die Isomerie der Everna. und Ramals. dürfte daher in der verschiedenen Laktobindung den Grund haben. Bei der Unters. von *Rocella Montagnei*arten aus Ceylon, Sansibar, Madagaskar und Angola erhielt Vf. *Erythrin*, $C_{30}H_{22}O_{10} + H_2O$, F. 148° , swl. in Ä., das er als *Lecanorylerythrit*:



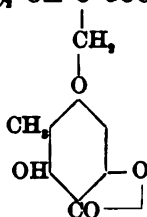
anspricht, und *Oxyroccellsäure*, $C_{17}H_{20}O_8$, farblose Nadeln, F. 128° , ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. und h. Eg. Silbersals, $C_{17}H_{20}O_8Ag_2$, weißer, flockiger Nd., ähnlich Bariumsals, $C_{17}H_{20}O_8Ba$. Eine Lag. der S. in Essigsäureanhydrid liefert auf Zusatz von W. einen Körper von der Formel $C_{11}H_{12}O_6$, glänzende Blättchen, F. 121° , der wahrscheinlich nach der Gleichung entsteht:



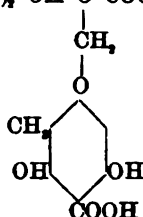
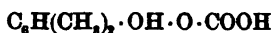
oder schematisch:



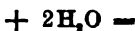
Beim Erhitzen der Oxyroccells. auf etwa $160-180^{\circ}$ geht sie unter Austritt von 1 Mol. W. in das *Anhydrid*, $C_{17}H_{18}O_4$, F. gegen 82° , ll. in Ä. und A., fettglänzende Schuppen, über. *Rocellsäure*, $C_{17}H_{22}O_4$, Blätter, F. $129-130^{\circ}$. Salze: Kaliumsals, $C_{17}H_{21}O_4K + 2H_2O$, atlasglänzende Blättchen. Saures Silbersals, $C_{17}H_{21}O_4Ag$, kleine, weiße Nadeln, lichtbeständig, unl. in W. Saures Bariumsals, $(C_{17}H_{21}O_4)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, glänzende, weiße Nadeln, wl. in h. W. Saures Calciumsals, $(C_{17}H_{21}O_4)_2Ca$, weißer Nd., unl. in W. und A. Saures Kupfersals, $(C_{17}H_{21}O_4)_2Cu$, flockiger, grüner Nd., unl. in W. Bleisals, $C_{17}H_{20}O_4Pb$, neutrales Salz. Die *Athylroccella*. liefs sich nicht gewinnen.



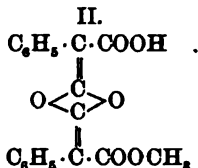
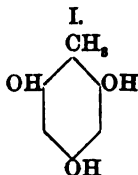
Atranorin.



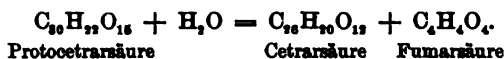
Atranorinsäure.



Rangiformsäure, $C_{30}H_{52}O_6(OCH_3)_2$, Nadeln, ll. in A., Ä., Eg., Chlf., Bzl., F. 102°, besonders in *Cladonia rangiformis* vorkommend. **Salze**: Kaliumsalz, $C_{30}H_{51}O_6CH_3K$, ll. in W. und h. A., unl. in Ä. Silbersalz, $C_{30}H_{51}O_6CH_3Ag$, weißer Nd., unl. in W. Bariumsalz, $C_{30}H_{51}O_6CH_3Ba + 2H_2O$, weißer Brocken, unl. in k. W. Calciumsalz, $C_{30}H_{51}O_6CH_3Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$, unl. in k. W. Kupfersalz, $C_{30}H_{51}O_6CH_3Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$, grünlichblauer, flockiger Nd. Bleisalz, $C_{30}H_{51}O_6CH_3Pb + 2H_2O$, weißer Nd., unl. in W. — **Nor-rangiformsäure**, $C_{16}H_{31}(COOH)_3$, die Tricarbon. eines KW-stoffes, $C_{16}H_{31}$, entsteht aus der Rangiforms., ihrer Monomethylesters., durch Einw. von HJ. Weiße Nadeln mit 1, resp. 2 Mol. Krystallwasser, ll. in A., Ä., Chlf. und h. Eg., F. 119°. Bariumsalz, $(C_{16}H_{31}O_6)_2Ba$, unl. in W.



In *Cetraria islandica* findet sich die **Protocetrarsäure**, $C_{30}H_{52}O_{16} + H_2O$, kleine, weiße Nadeln, unl. in W., PAe., Lg., l. in h. A., Eg., bis 260° nicht schm. Sie zerfällt bei der Behandlung mit Alkalien, Alkalicarbonat und NH_3 in der Wärme in Fumars. und **Cetrarsäure** (Bariumsalz: $C_{16}H_{31}O_{12}Ba$) nach der Gleichung:



Salze der Protocetrarsäure: Kaliumsalz, schleimige M. Silbersalz, $C_{30}H_{51}O_{16}Ag$. Bariumsalz, $(C_{30}H_{51}O_{16})_2Ba$, gelblicher, flockiger, etwas gelatinöser Nd., unl. in k. W. **Lichesterinsäure**, $C_{17}H_{33}O_4$, F. 109—110°, große, glänzende Blätter. (Silbersalz, $C_{17}H_{31}O_4Ag$, weißer, flockiger Nd., F. gegen 100°. Bariumsalz, $(C_{17}H_{31}O_4)_2Ba$, flockiger Nd., sich unter Aufnahme von 3 Mol. Krystallwasser in kleine, weiße Nadeln umsetzend). **Acetyllicheterinsäure**, $C_{16}H_{31} < \begin{smallmatrix} OC_6H_5 \\ COOH \end{smallmatrix}$, farblose Blättchen, F. 124°, ll. in h. A. und Eg., in Ä., Chlf. **Chrysocetrarsäure**, $C_{16}H_{31}O_6$, goldgelbe, glänzende Blättchen, F. 196—198°. **Salze**: Kaliumsalz, $C_{16}H_{31}O_6K$, gelbe, würfelförmige Kristalle, oft mit 3 Mol. H_2O krystallisierend. Silbersalz, ll. in W., zersetzlich. Bariumsalz, $(C_{16}H_{31}O_6)_2Ba$, gelbe, rektanguläre Blätter, ll. in h. W. Calciumsalz, $(C_{16}H_{31}O_6)_2Ca + 4H_2O$, goldglänzende Nadeln aus h. W. Kupfersalz, gelber, flockiger Nd. Bleisalz, $(C_{16}H_{31}O_6)_2Pb + 2H_2O$, orangefarbene Nadeln, ll. in A. und h. W. **Äthylester**, $C_{16}H_{31}O_6C_2H_5$, aus dem Kaliumsalz mit C_2H_5J , Nadeln, F. 146°. **Acetylherbindung**, $C_{16}H_{31}O_6C_6H_5O$, beim Behandeln der S. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 85°, goldgelbe Nadeln, F. 163—164°, ll. in Ä. und h. A. **Benzoylier-**

bindung, $C_{18}H_{18}O_6C_2H_2O$, gelbe Nadeln, F. 156°, ll. in Ä. und h. A. Mit Barytw. liefert die Chrysocetrarsäure *Oxypulvinsäure*, $C_{18}H_{18}O_6$, Nadeln, mit 1, resp. 2 Mol. Krystallw., F. 207°, sl. in Ä., A., Aceton, unl. in Eg. (Barytsalz, $C_{18}H_{18}O_6Ba + H_2O$, hellgelbe, glänzende Blättchen, wl. in k. W.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert die S. ihr *Anhydrid*, $C_{18}H_{16}O_6$, gelbe Nadeln, F. 196°, das bei kürzerem Kochen mit Methylalkohol den Monomethylester der Oxypulvins., d. h. die Chrysocetrars., liefert, deren Konstitution Vf. daher bei ihrer Ähnlichkeit mit *Vulpinsäure* (VOL-HARD) wie Formel II. schreibt.

Dimethylester der Oxypulvinsäure, $C_{18}H_{18}O_6(CH_3)_2$, schöne, gelbe Nadeln, F. 117°, sl. in Ä., A., Chlf.; unl. in Barytwasser. *Äthoxypulvinsäure*, homolog der Chrysocetrars., gelbe, glänzende Nadeln, F. 139°, wl. in Ä.; sl. in h. Aceton und A. *Diäthylester*, $C_{18}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$, goldgelbe Nadeln, F. 100°, sl. in Ä. und A. Neben Chrysocetrars. findet sich in *Cetraria juniperina* und *C. pinastri* noch *Vulpinsäure*, $C_{18}H_{18}O_6OCH_3$. Kaliumsalz, $C_{18}H_{18}O_6K + H_2O$, gelbe Blättchen. *Acetylverbindung*, F. 155°. Bei zweistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht *Pulvinsäureanhydrid*, $C_{18}H_{16}O_6$, gelbe Blättchen aus h. Bzl., F. 220—221°.

Zum Schluss weist Vf. auf den möglichen Zusammenhang zwischen Usnins. und Pulvins. hin, die sich nur durch die Elemente des W. unterscheiden:



wenn auch bisher keine nahen Beziehungen aufgefunden worden sind. (J. pr. Chem. [2] 57. 232—318. 22/4. [März] Feuerbach b. Stuttgart.) ROTH.

M. Raciborski, *Ein Inholdkörper des Leptons*. Vf. fand, daß in vielen, wahrscheinlich in allen Gefäßpflanzen das *Leptomin*, ein Sauerstoff übertragender Körper, vorhanden ist. Dasselbe kommt besonders in den die organ. Baustoffe der Pflanzen führenden Sieb- und Milchröhren, außerdem in verschiedenen Parenchymzellen vor. Es wird in der Lösung durch kurzes Erwärmen auf 95° zerstört, ist in Wasser und Glycerin l., in A. unl., stellt im trocknen Zustande ein amorphes, weißes Pulver dar, wird durch verd. Alkalien (NH_3 , Kalkwasser) nicht angegriffen, durch verd. Essigs. oder Pikrins. aber zerstört. Eine Lsg. von Guajakharz mit Zusatz von H_2O_2 wird bei Ggw. von Leptomin ebenso gebläut, wie in Ggw. von Hämoglobin oder Hämocyanin. Im Leben der Gefäßpflanzen scheint das Leptomin eine dem Hämoglobin der höheren oder dem Hämocyanin der niederen Tiere analoge Rolle zu spielen, und zwar als ein mit Sauerstoff beladenes Vehikel die innere Atmung, also den Austausch des Sauerstoffs zwischen den Siebröhren, Milchröhren oder anderen es enthaltenden Zellen einerseits u. dem umliegenden Gewebe andererseits zu unterhalten. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 16. 52—63. 27/4. [15/2.] Kagok-Tegal.) PROSKAUER.

L. Marchlewski, *Zur Chemie des Chlorophylls* (vgl. 97. I. 176). Vf. wendet sich gegen die Bemerkungen von BODE (Untersuchungen über das Chlorophyll, Inaug.-Dissert. Kassel 1898), die nichts Neues bringen und die Ergebnisse anderer Forscher zu wenig berücksichtigen. Vf. weist auf die Unrichtigkeit einzelner Schlüsse BODE's hin, auf seine eigentümlichen Anschauungen über Phyllocyanin und Phylloxanthin, auf den falschen verwirrenden Gebrauch des Wortes „Chlorophyll“, das nach der heutigen Nomenklatur den bisher noch nicht in reinem Zustande isolierten grünen Körper bezeichnen soll, der aus grünen Pflanzen durch organische neutrale Lösungsmittel gewonnen werden kann. (J. pr. Chem. [2] 57. 330—34. 22/4. [März] Manchester.) ROTH.

A. G. Perkin, *Der gelbe Farbstoff der Blätter von *Arctostaphylos uva ursi**. KAWALIER (1852) fand in den Blättern neben Galluss. und Arbutin ein Glucosid *Ericolin*, $C_{14}H_{16}O_{11}$, welches bei der Zers. *Ericinol*, $C_{16}H_{18}O$, und einen Zucker liefert. Neuerdings hat DEGRAFFE den Gerbstoff als Gallotannin erkannt. Es findet sich in

den Blättern auch ein gelber Farbstoff der Formel $C_{12}H_{10}O_7$, der in glänzenden gelben Nadeln krystallisiert; er bildet eine Acetylverb. $C_{12}H_8O_7(CH_3CO)_2$ (? Ref.), F. 188 bis 190°. Beim Schm. mit Alkali entstehen Phloroglucin u. Protokatechu. Während der Farbstoff hierin dem Quercetin gleicht, unterscheidet er sich von ihm dadurch, daß er sich in verd. Kalilauge mit tiefgrüner Farbe löst. Dieses Verhalten blieb auch nach Umwandlung des Farbstoffes in ein Sulfat und ein Acetylderivat und Regenerierung aus diesen Verbb. erhalten. Oxydation in alkal. Lag. zerstört die grüne Farbe nur unter gleichzeitiger Zerstörung des Farbstoffes, so daß die Grünfärbung wohl auf keine Verunreinigung zurückzuführen ist. Es wurde auch die Ggw. von Ellags. und damit von Ellagitannin neben dem Gallotannin nachgewiesen. (Proceeding Chem. Soc. 1897/98. Nr. 193. 104. [21/4*].) BODLÄNDER.

Balland, *Über schokoladenfarbenen Hafer*. Vf. berichtet über eine Hafersorte aus Algier und der Levante, deren Körner eine dunkelbraune Farbe zeigen. In der Zus., sowie in allen übrigen Eigenschaften zeigt sich keine Verschiedenheit von den hellkörnigen Sorten. Wahrscheinlich handelt es sich nur um gewöhnlichen hellen Hafer u. ist die dunklere Färbung eine Folge der starken Sonnenglut. Vf. giebt eine Reihe von Analysen heller u. dunkler Körner, sowie der Hülsen und Keime. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1289—91. [2/5*].) POISNEL.

Minkowski, *Über Stoffwechselprodukte nach Thymusfütterung*. Nach Fütterung von Hunden mit Kalbthymus oder den aus Thymus dargestellten Nucleinen fand Vf. neben der nur mäßig vermehrten Harns. in sehr viel größeren Mengen (bis zu 4 $\frac{1}{2}$ %) im Harn eine bisher nicht beachtete N-Substanz von der Zus. $C_6H_4N_2O_2$ + $\frac{1}{2}$ Mol. W.; Vf. hielt diese früher für Imidopseudoharns. (Kongr. f. inn. Med. Wiesbaden 1898). In vorliegender Abhandlung hält es Vf. für möglich, daß es sich hier um *Allantoin* handelt, das als Oxydationsprod. der Harns. bekannt ist. Da die Verb. mit Furfurol u. HCl Violettfärbung giebt u. beim Kochen mit Baryhydrat NH_3 u. CO_2 , auch Oxals. liefert, so hält er die letztere Annahme für die richtige. Diese Thatsache ist für die Unterss. über den Nucleinumsatz u. die B. der Harns. im Tierkörper selbstredend von großer Bedeutung. (Centr.-Bl. f. inn. Med. 19. 500. Straßburg i/E.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

R. Rosenlecher, *Zur Gehaltsbestimmung der rauchenden Schwefelsäure und der Schwefelsäureanhydride*. Zur Abwägung wurde bisher entweder CL. WINKLER's Hahn- röhre oder G. LUNGE's Kugelpipette benutzt, zur Überführung in wss. Lag. bediente man sich des Glaubersalzes, dessen Krystallwassergehalt eine ganz allmähliche Verd. erlaubte, andererseits aber beim Titrieren mit Methylorange die Endrk. undeutlich machte. Auf der Schwefelsäurefabrik der Muldner Hütte werden zur Abwägung kleine Kugelhörchen mit einem kurzen und einem langen kapillaren Schenkel benutzt, deren Darst. vom Vf. genau beschrieben wird. — Zur Überführung der Olean- bezw. Anhydridproben in die wss. Lag. verwendet Vf. Glasflaschen aus möglichst farblosem Glas mit gut eingeschliffenem Glasstopfen, einer Höhe von 15 cm u. einen Durchmesser von 6—7 cm, entsprechend einem Inhalt von 250—300 ccm. In diese Flaschen füllt man ca. 20—30 ccm W. von der gerade herrschenden Zimmertemperatur und ca. 10 Tropfen Indikatorlg. (p-Nitrophenol 1:1000). Nachdem man die gleichzeitig mit dem Proberöhrchen nummerierten Flaschen entsprechend der Anzahl der zu untersuchenden Proben vorbereitet hat, faßt man die Kugelhörchen mit einem Stückchen mehrfach zusammengelegten Filtrierpapiers an dem kurzen Schenkel, u. zwar an dessen äußerstem Ende, mit der rechten Hand, während man mit der linken eine jener Flaschen nahezu wagrecht hält, u. führt das Kugelhörchen in den Flaschen-

hals ein, indem man es dabei bis zum letzten Augenblick noch so hält, daß das Oleum nicht ausfließen kann. Ist das Kugelhöhrchen ganz in die Flasche eingeführt, so läßt man es los, setzt behende den bereit gestellten Glasstöpsel wieder auf und neigt die Flasche so weit, daß der Glasstöpsel von dem fl. Inhalt benetzt u. dadurch ein sicherer, dichter Abschluß erzielt wird. Während der ganzen Zeit bleibt das Höhrchen in der Flasche in nahezu wagerechter Lage, so daß ein Ausfließen seines Inhaltes nur in den seltensten Fällen stattfindet, was man auch daraus ersehen kann, daß der Indikator seine Farbe unverändert beibehält.

Nachdem man den gut eingesetzten Glasstopfen wie angegeben benetzt hat, faßt man die Flasche mit beiden Händen am Boden und am Halse, hält mit der rechten Hand zugleich den Glasstopfen fest angedrückt u. bringt durch einige kurze, ruckweise Schüttelbewegungen die dünne Kugel des Höhrchens zur Zertrümmerung. In diesem Augenblicke verschwindet die Indikatorfarbe, und die Flasche erfüllt sich mit weißen Nebeln. Darauf schüttelt man die Flasche in vertikaler Stellung mit Unterbrechung noch einige Zeit gelinde, bis alle weißen Dämpfe absorbiert sind. Dann lüftet man den Stopfen, spült Stopfen und Flaschenhals mit W. nach, zerdrückt mit einem Glasstab die kapillaren Tle. des Kugelhöhrchens, spritzt den Glasstab ab u. titriert den Inhalt. Differenzen bei sorgfältiger Arbeit wenige Hundertstel Prozent, bei geringerer Sorgfalt selten $>0,15\%$. (Z. anal. Ch. **37**. 209—17. April. [15/11. 1897.] Muldenhütten bei Freiberg.) HEFELMANN.

E. Franke, *Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen*. Vf. hat folgende Methoden einer Prüfung unterzogen:

1. Die Oxydationsmethode mittels Bromsalzsäure nach JOHNSTON, CLASSEN u. a.
2. Die Oxydationsmethode mittels Wasserstoffsuperoxyd nach CLASSEN und BAUER und
3. Die SCHULTE'sche Kadmiumkupferoxyd-methode. (Stahl u. Eisen **16**. 865; C. **96**. II. 1132.) — Als Resultat ergibt sich, daß die Methode von SCHULTE von allen bisher bekannten Methoden die genaueste ist. Jedoch ist es erforderlich, die H_2S -haltigen Dämpfe durch einen aufsteigenden Kugelhöhrchen gehen zu lassen, welcher an die Kochflasche angeblasen ist. Als Vorlage empfiehlt sich ein Becherglas, an Stelle von Schlauchverb. und Stopfen treten Schliffe. Daß außer H_2S in manchen Fällen eine B. von Methylsulfid stattfindet, konnte konstatiert werden; doch ist diese Fehlerquelle für die Betriebskontrolle nicht von Belang. Bei Thomasstahl und den meisten Thomasroheisen findet eine B. von $(CH_3)_2S$ überhaupt nicht statt. (Stahl u. Eisen **19**. 326—27. 1/4. Rote Erde bei Aachen.) MEYER.

Max Reuter, *Notiz über ein Verfahren zur Titration der gebundenen Schwefelsäure*. Vf. hat das Verf. von ANDREWS (Amer. Chem. J. **1880**. 2. 567) einer Prüfung unterzogen. Das Prinzip desselben ist folgendes: In der kochenden Lsg. der Sulfate fällt man die Schwefelsäure durch einen Überschuss einer salzsauren Lsg. von Bariumchromat. Den Überschuss des Fällungsmittels nimmt man fort, indem man die Lsg. unter fortgesetztem Kochen mit NH_3 oder gepulverter Kreide neutralisiert. Man filtriert h. und wäscht mit h. W. nach; das Filtrat, welches das dem angewendeten Sulfat entsprechende Alkalichromat enthält, wird abgekühlt, mit konz. HCl angesäuert, Jodkalium hinzugefügt und das durch die Chroms. ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Die Bariumchromatlsg. wird aus 3—4 g reinem $BaCrO_4$, welche mit 30 ccm konz. HCl zum Liter gel. werden, bereitet. Die Methode giebt gute Resultate, wenn man das Filtrat, welches das Alkalichromat enthält, statt mit 20 ccm HCl, wie ANDREWS vorschreibt, nur mit 5 ccm konz. HCl ansäuert u. nach dem Zusatz des Jodkaliums etwa 5 Minuten wartet. Innerhalb dieser Zeit soll

man das Becherglas bedeckt halten und einen Kohlensäurestrom über die Oberfläche der Fl. leiten. (Chem.-Ztg. 22. 357. 4/5. Zürich. Chem.-analyt. Lab. des Polytechn.)

MEYER

Otto Foerster, Bestimmung von Perchlorat in Chilesalpeter. Das bisher übliche Reduktionsverf. bei der Best. der Chlorate und Perchlorate im Salpeter durch Erhitzen auf Rotglut giebt wenig genaue Resultate. Folgende Methode ist dagegen durchaus zuverlässig: 10 g des zu untersuchenden Salpeters werden mit 10 g chlorfreiem entwässertem Natriumcarbonat gemischt und in bedeckter Platinschale oder geräumigem Porzellantiegel über voller Flamme erhitzt, bis die Schmelze dünnfl. wird und nur noch kleine Blasen wirft (10 Minuten). Nach Lösen derselben in Salpeters. wird das Chlor bestimmt. (Chem.-Ztg. 22. 357. 4/5. Dahme. Landwirtsch. Versuchsst.)

MEYER.

A. Hebebrand, Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration. Zunächst mußte ein Mittel gefunden werden, das dem Nd. von $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4$ und dem Filter anhaftende freie NH_3 zu entfernen. Auswaschen mit Salzlagg. führte nicht zum Ziele, indem die Filtrate in allen Fällen starke P_2O_5 -Rk. ergaben, als sehr geeignet erwiesen sich A. und Methylalkohol, die NH_3 sehr schnell verdrängen u. dabei nur eine sehr geringe Spur P_2O_5 lösen. Als Lösungsmittel diente $\frac{1}{2}$ N.-HCl, als Indikator Carmins. (Acid. carminicum MERCK), die in mineral-saurer Leg. leicht gelbbraun gefärbt ist, beim geringsten Überschuß von Alkali in Violett übergeht. Bei Ggw. von P_2O_5 ist der Farbenumschlag weniger scharf, aber ein gefübtes Auge vermag den Übergang von Gelbbraun in Violett leicht zu erkennen. Derselbe tritt bei reinen H_3PO_4 -Legg. ein, wenn ein Atom H durch Metall ersetzt ist: 2 Mol. Na_2O entsprechen also 1 Mol. P_2O_5 , während bei der Titration von salzsauren Legg. von $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4$ 4 Mol. Na_2O äquivalent sind 1 Mol. P_2O_5 . Die Indikatorleg. wird durch Leg. von 0,5 g reinster Carmins. in 100 ccm A. hergestellt.

Zur P_2O_5 -Bestimmung in Düngemitteln verfährt Vf. wie folgt: Den nach den bekannten Verf. erhaltenen Nd. von $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4$ sammelt man auf einem gewöhnlichen Filter, wobei man den fest an der Wandung des Becherglases haftenden Tl. nicht aufs Filter bringt. Darauf spült man mit 2,5%ig. NH_3 genügend nach u. setzt den Trichter auf einen Meßcylinder. Nachdem man Becherglas u. Filter dann mit ca. 30 ccm 96%ig. A. nachgewaschen hat, nimmt man das Filter aus dem Trichter und spült mittels Spritzflasche das noch alkoholfleuchte Doppelsalz in das Becherglas zurück. Auf Zusatz eines kleinen Überschusses von $\frac{1}{2}$ N.-HCl l. sich der Nd. schnell auf. Man giebt nun 5–10 Tropfen Carminsäureleg. hinzu u. tröpfelt zu der licht gelbbraunen Leg. so lange $\frac{1}{2}$ N.-NaOH-Leg., bis eben Violett-färbung eintritt. Man titriert am besten in einem sehr hellen Raume u. unter Verwendung von weißem Glanzpapier als Unterlage. Es ist zweckmäßig, die zu titrierende Fl. während des Zutröpfelns der NaOH-Leg. fortwährend scharf im Auge zu behalten, um den Farbenumschlag besser wahrnehmen zu können. — Die Anzahl der zurücktitrierten Kubikzentimeter Lauge zieht man von der angewandten Menge S. ab und multipliziert die Differenz bei Anwendung von 1 g mit 0,71. — Belege bei Gesamt- P_2O_5 und citratl. P_2O_5 in Thomasmehlen, wasserl. P_2O_5 in Superphosphaten u. P_2O_5 in Knochenmehl sehr befriedigend. — Das Verf. arbeitet billig und schnell u. wird durch Ggw. von $(\text{NH}_4)_2\text{MgP}_2\text{O}_7$ im $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4$ -Nd. nicht gestört. (Z. anal. Ch. 37. 217–23, April. Marburg. Landw. Vers.-Stat.)

HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, Zum Nachweis des Arsens in Teerfarbstoffen. Für den Nachweis des As im Teerfarbstoffen, die zur Färbung von Lebensmitteln bestimmt sind, fehlen in Deutschland amtliche Vorschriften über die Größe der Einwaage, während für gefärbte Lebensmittel eine solche von 20 g Trockensubstanz vorge-

geschrieben wird. Ohne Rücksicht auf die spezifische Färbekraft der Teerfarbstoffe empfiehlt Vf., 1 g in Arbeit zu nehmen, wie bisher meist üblich war. Übersteigt diese Menge auch schon bei weitem die Menge, die 20 g Trockensubstanz eines gefärbten Lebensmittels entspricht, so hat sich die Farbentechnik durch diesen Prüfungsmodus doch nicht beschwert gefühlt. Die von ORTMANN (S. 998) geforderte Einwage von 5 g erachtet Vf. als übertrieben hoch. (Z. f. öffentl. Chem. 4. 373—76. 8/5. [25/4.] Dresden. Öff. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

A. Book, *Modifiziertes Goldprobiervverfahren unter partieller Anwendung des elektrischen Stromes*. Vf. beschreibt ein Probiervf., welches ermöglicht, die Goldröllchen mittels Elektrolyse vollständig von dem fremden Metallrückhalte zu befreien. Das Prinzip dieser Methode ist folgendes: Die Gold-Silber-Röllchen werden als Anode in mit Salpeters. angesäuertem W. der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Hierbei gehen alle fremden Metalle in Lsg., resp. werden an der Kathode abgeschieden. Bei Ggw. von Blei muß die Elektrolyse in einem zweiten Bade mit Umkehrung der Pole wiederholt werden. Das Gold, welches sich an der Anode in einem Platingefäß befindet, wird dann mit W. gewaschen, getrocknet und gegläht. Beim Probieren von Feingold sollen 500 mg mit 1300 g Silber im Graphittiegel zusammen geschmolzen und dann in der üblichen Weise gestreckt, gerollt und dann noch einmal gewaschen werden; bei 900 mg Goldlegierung darf der Silberzusatz für je $\frac{1}{4}$ Einheit (0,5 g) 900 mg nicht übersteigen. (Chem.-Ztg. 22. 358—59. 4/5. Hamburg.) MEYER.

Alexander Girard, *Praktische Verfahren zum Auffangen von Flüssigkeiten zu analytischen Zwecken*. Vorstehende Beiträge zur Technik der Harnanalyse in chemischer und bakteriologischer Hinsicht tragen den Charakter eines Referates. (Forts. folgt.) (Rev. Chim. anal. appl. 6. 135—38. 5/5. Villepinte. Lab. d. Hospitals.) HEFELMANN.

C. Chabrié, *Trennung der natürlichen organischen Verbindungen und der Flüssigkeiten von festen Körpern*. Ausser dem S. 750 beschriebenen App. giebt Vf. einen App. bekannt, der die quantitative Trennung von flüchtigen flüssigen und festen Stoffen erlaubt u. sich zur Analyse des Phenols eignet. Der letztere App. besteht aus einfachen Fraktionskölbchen, in dessen Hals am unteren Teile ein nach unten konisch verlaufendes Glasrohrstück eingeschmolzen ist, das eine entsprechende perforierte Glaskugel trägt. Bei der Destillation unter vermindertem Druck setzen sich etwa mitgerissene feste Stoffe an der Außenwand des konischen Glaseinsatzes an, während die Gase die perforierte Glaskugel leicht passieren. Eine leichter zu reinigende Form des App. besteht darin, daß der Hals eines Fraktionskölbchen unten konisch verjüngt und, mit perforierter Glaskugel versehen, mittels Schlauchstückes in ein kurzhalsiges Rundkölbchen eingepaßt wird. — Zur *Phenolbestimmung* führt Vf. das Phenol in Tribromphenol über, kryst. dieses aus A. um u. destilliert das Lösungsmittel bei 40 mm Druck bei einer allmählich auf 100° steigenden Temperatur ab, um zuletzt bei 100° noch Luft durchzusaugen. Bei diesem Verf. wird keine wägbare Menge A. im Tribromphenol zurückgehalten, während bei den früheren Methoden entweder A. zurückblieb, oder Tribromphenolverluste eintraten. (Revue Chim. anal. appl. 6. 138—42. 5/5.) HEFELMANN.

G. Denigès, *Neue Reaktion der tertiären Alkohole und ihrer Äther*. Das früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1145; C. 98. I. 1166) vom Vf. zum Nachweis von verschiedenen organischen Körperklassen vorgeschlagene Reagens läßt sich auch zum Nachweis tertiärer AA. verwenden. Die Zus. des Reagens ist in der zitierten Arbeit irrtümlich angegeben und muß sein: 50 g HgO, 200 ccm H₂SO₄, 1000 ccm W. Man erhitzt 1—2 Tropfen des zu untersuchenden A.'s mit einigen Kubikzentimetern des Quecksilberreagens, wobei sich ein mehr oder weniger gelb, zuweilen rötlich gefärbter Nd. bildet. Die mit tertiärem Butylalkohol erhaltene Fällung ist

schön gelb und hat die Zus. $(\text{SO}_4 < \frac{\text{Hg}}{\text{Hg}} > \text{O})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8$ und ist identisch mit der aus asymmetrischem Dimethyläthylen erhaltenen Verb., indem der A. zunächst durch das Reagens zu dem Äthylen dehydratisiert wird. Kocht man die Reaktionsf. längere Zeit, so verwandelt sich der gelbe Nd. in einen weißen von Quecksilbersulfat. Eine analoge, hellgelbe Verb. wird mit *tertiärem Amylalkohol* erhalten, der beim Sieden ebenfalls erst Mercurosulfat, dann aber metallisches Quecksilber liefert. Tertiäre AA., welche durch Wasserabspaltung keine Äthylen-KW-stoffe liefern können, wie Triphenylcarbinol, geben auch die Rk. nicht. Die Ester der tertiären AA. geben die Rk. in gleicher Weise, indem sie zuerst die Säurereste abspalten. Primäre u. sekundäre AA. geben die Rk. nicht, nur Isopropylalkohol liefert einen Nd. von Merkursulfat, jedoch auch viel weniger leicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1277—79. [2/5.*].) POSNER.

F. Bordas, Joulin und von Raczkowski, Bestimmung der Bernsteinsäure bei Gegenwart von Weinsäure und Milchsäure. Die Methode beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Silbersalze der drei genannten SS. Die die letzteren enthaltene Leg. wird mittels einer $\frac{1}{10}$ N.-Kalilag. genau neutralisiert u. die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge notiert. Darauf setzt man eine konz. Höllensteinlag. hinzu, filtriert den Nd. ab u. wäscht ihn aus, bis ein Tropfen des Filtrates auf neutrales Kaliumchromat nicht mehr einwirkt. Der Nd. besteht aus Silbersuccinat, welches in einen Kolben gespült, mit 2 Tropfen neutraler Kaliumchromatlag. und dann mit so viel $\frac{1}{10}$ N.-Kochsalzlag. zersetzt wird, daß der Nd. völlig weiß wird. Man titriert darauf mit $\frac{1}{10}$ norm. Höllensteinlag. den Überschuss des Kochsalzes zurück. Wenn man von der Anzahl Kubikzentimeter der zugesetzten Kochsalzlag. diejenige der verbrauchten Höllensteinlag. abzieht, so erhält man die zum Fällen der Bernsteinsäure erforderliche gewesene Silberlag., u. daraus berechnet sich der Gehalt der Bernsteinsäure. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Höllensteinlag. entspricht 0,0059 g Bernsteinsäure. — Da sich die Weinsäure im Filtrat leicht feststellen läßt, so wird man aus der Differenz die Milchsäuremenge ablesen können. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 407—18. 1/5.) PROSKAUER.

F. Bokstein, Zur Analyse weinsäurehaltigen Rohmaterials. Eine äußerst scharfe Kritik der das gleiche Thema behandelnden Arbeit von SCHÄFER (vgl. S. 1040) und MÖSLINGER (S. 1209). (Chem.-Ztg. 22. 351—52. 30/4.) MEYER.

Moritz Kitt, Die Carbonylzahl der Harze. Vf. hat nach der quantitativen Phenylhydrazinmethode von STRACHE die „Carbonylzahl“ einer Reihe von Harzen bestimmt. Dieselbe bedeutet Prozente des Harzes an Carbonylsauerstoff. Die Methode liefert nur bei Anwendung größerer Harzmengen befriedigende Resultate. Die Versuche hierüber sind noch nicht zum Abschluß gelangt. (Chem.-Ztg. 22. 358. 4/5.) MEYER.

W. Fresenius, Bemerkungen zu einigen Veröffentlichungen über die Analyse der Süßweine. Vf. hält die jüngst veröffentlichten Darlegungen v. RAUMER's (S. 419) für geeignet, eine vollkommen unrichtige Auffassung zu verbreiten u. die sachliche Würdigung der Ergebnisse in Frage zu stellen, die durch die planmäßige Bearbeitung des Gebietes durch die Kommission der bayerischen Chemiker erzielt wurden. Bei seinen experimentellen Studien hat v. RAUMER nach Vf.'s Ansicht die bereits vorliegenden Arbeiten teilweise zu wenig berücksichtigt und daher zum Teil bereits bekannte Erfahrungen nur bestätigt, wie Vf. im einzelnen nachzuweisen sucht. — ELSNER (Pharm. Centr.-H. 36. 324; C. 95. II. 187) behandelt zunächst die Unters. von Süßweinen speziell im Hinblick auf die Ausführung solcher Analysen in den Apotheken u. empfiehlt häufig abgekürzte u. annähernde Verff., die für die richtige

Beurteilung von Süßweinen unstatthaft sind. PINETTE (Z. angew. Chem. 1894. 433; C. 94. II. 490) hatte die Tendenz, möglichst einheitliche Normen zur Beurteilung zu schaffen. Dies mußte ihn zu relativ niedrigen Werten führen. Im Gegensatz zu PINETTE erstrebte die Kommission der bayerischen Chemiker eine möglichst individualisierende Beurteilung der einzelnen Süßweinarten. (Z. anal. Ch. 37. 223—31. April. Wiesbaden. Lab. FRESSENIUS.) HEFELMANN.

H. Zikes, *Refraktometrische Bieranalyse nach Herkules Tornoe*. Das Verf. (vgl. PRIOR, Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 304; C. 98. I. 138) hat sich bei Vf.'s Untersuchungen sehr gut bewährt. Von einigen Ausnahmen abgesehen, ergaben sich etwas niedrigere Werte nach der optischen Methode, und zwar als Maxima für den A.-Gehalt $-0,10$, für den Extraktgehalt $-0,10$, für die Konzentration der Stammwürze $-0,25$; als entsprechende Minimaldifferenzen gegenüber der Gewichtsanalyse wurden ermittelt: $-0,01$; $+0,02$; $+0,05$, also Differenzen, die für die Praxis keine wesentliche Rolle spielen. Bei intensiver gefärbten Bieren ist eine entsprechende Verd. vorzunehmen. (Österr. Chem.-Ztg. 1. 7—9. Mai. Wien. Österr. Vers.-Stat. für Brauerei u. Mälzerei.) HEFELMANN.

Ch. Viollette †, *Analyse der Handelsbutter*. (Forts. v. S. 1204). Nach der densimetrischen Auswahl der verdächtigen Proben empfiehlt Vf. die Bestimmung der flüchtigen Fetts. nach dem von ihm 1890 angegebenen Verf., bei dem die Gesamtmenge dieser SS. abdestilliert u. alkalimetrisch bestimmt wird. (Revue Chim. anal. appl. 6. 133—35. 5/5.) HEFELMANN.

H. Loesner, *Über Ölfarben*. Vf. formuliert diejenigen Gesichtspunkte, welche bei der Prüfung von Anstrichmitteln für Eisenanstrich maßgebend sein sollen, und macht Angaben über Herstellung des Prüfungsmaterials, sowie über die anzuwendenden Methoden. (Chem.-Ztg. 22. 359—60. 4/5.) MEYER.

Richard Kissling, *Die Ermittelung des Flüssigkeitsgrades paraffinarmer Schmieröle bei unterhalb 0 liegenden Temperaturen*. Vf.'s Versuchsanordnung (S. 642; 689) war von HD. in der Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 5. 76 abfällig beurteilt worden. Zunächst hebt Vf. hervor, daß die amtlich vorgeschriebene U-Rohrmethode den Anforderungen der Praxis nicht genügt, u. daß die Berechtigung seines einfacheren Verf.s außer Zweifel stehe. Die gerügte indirekte Einführung des Proberöhrchens in die Kältelsg. sei kein Nachteil, da ein Thermometer über die Temperatur der betreffenden kleinen Luftraume von Beginn bis zum Schluß des Vers. Auskunft giebt; ebenso wenig sei von einer mangelhaften Abkühlung die Rede. Im übrigen hält Vf. auf Grund der bisherigen Versuchsreihen die Brauchbarkeit seines Verf.s noch nicht für endgültig erwiesen u. hebt zum Schluß nochmals hervor, daß die in den meisten Ölproben enthaltenen, nur durch längeres Erwärmen derselben zu entfernenden sogen. mikr. kleinen Luftbläschen manche Unregelmäßigkeit der Untersuchungsergebnisse bei der Prüfung auf Kältebeständigkeit verursachen. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 5. 86—87. 1/5. Bremen. Lab. Vf.'s) HEFELMANN.

Richard Kissling, *Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen des Handels*. L. SINGER (S. 1210) hatte Vf.'s Verf. (S. 1005) lediglich als eine Modifikation der amerikanischen Methode bezeichnet, was Vf. als irrig erachtet. Das einzig wesentliche Moment bei Vf.'s Vorschlag ist das Bewegen des Paraffins durch Rühren mit dem Thermometer. Völlig verfehlt ist der Einwand SINGER's, daß durch Bewegung vor Fl. die Erstarrung verzögert werde; gerade das Gegenteil ist der Fall. Auch die weiteren Einwände SINGER's werden zurückgewiesen und zum Schlusse wird hervorgehoben, daß man nach Vf.'s Verf. auch mit wesentlich kleineren Mengen

Paraffin, als 50 g, ankommen kann, ohne daß andere Ergebnisse erlangt werden. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 5. 87—88. 1/5. Bremen. Lab. Vf's) HEFELMANN.

A. Gawalowski, Beitrag zur Leberthranprüfung. P. TOZZELLI hat Reaktionen zum Nachweis von Fisch- und Robbenthran im Leberthran angegeben, bei denen je 20 Teile des zu untersuchenden Leberthrans a. mit 1 Teil konzentrierter H_2SO_4 ; b. mit 10 Teilen konzentrierter H_2SO_4 ; c. mit 1 Teil konzentrierter HNO_3 und d. mit 15 Teilen Lackmuskuchen vermischt werden. — Die Reagenzien a., b. und c. sind nicht neu und liefern übrigens nicht immer die von TOZZELLI angegebenen Färbungen, auch die Lackmusprobe fand der Verfasser für unbrauchbar. (Chem. Rev. Fett und Harz-Ind. 5. 67—68. 1/4. Brünn.) HEFELMANN.

Julius Fels, Über die Viskosität des Leimes, ein neues Prüfungsverfahren. Im Anschluß an seine frühere Abhandlung über die Viskosität des Leimes (Chem.-Ztg. 21. 56. 70) bringt Vf. eine tabellarische Übersicht der Prüfungsergebnisse verschiedener Leimsorten. Um für die Bedürfnisse der Technik und des Handels eine Wertskala zu erhalten, welche die Klebekraft in Prozenten ausdrückt, stellt Vf. eine Tabelle auf, bei welcher die Annahme vorausgesetzt ist, daß die höchste Viskosität eines Leimes 4 beträgt. Der für die Viskosität einer Leg., enthaltend 15% wasserfreien Leim, bei 30° gefundene Wert multipliziert mit $100\% = 25$ giebt danach den Klebewert in Prozenten an. Die vom Vf. angegebene Prüfungsmethode wird wahrscheinlich dadurch an Interesse gewinnen, daß aus technischen Gründen der Leim mit der Zeit nur noch in Pulverform in den Handel kommen wird, so daß alle äußeren Momente für die Qualitätsbeurteilung fortfallen. Auf Grund der gefundenen Viskosität eines Leimes ist es leicht möglich, seine Ausgiebigkeit zu beurteilen, da dieselbe im direkten Verhältnis zur Viskosität steht. (Chem.-Ztg. 22. 376—77. 11/5.)

POSTER.

P. H. Raikow, Anwendung von Phloroglucin-Vanillinlösung zum Nachweis von Schwefel und Stickstoff in organischen Verbindungen. Es hat sich gezeigt, daß die früher zum Nachweis von Halogen angegebene Reaktion (Chem.-Ztg. 22. 20; C. 98. I. 415) auch durch schwefel-, phosphor- und arsenhaltige organische Verbb. in der bekannten Weise hervorgebracht werden kann. Die Methode ist besonders für schwefelhaltige Verbb. wichtig, von allgemeiner Gültigkeit und höchst empfindlich. Das wirksame Agens bei dieser Rk. ist SO_2 , da Schwefelwasserstoff für sich keine Färbung hervorruft, wohl aber beim Anzünden. Für den Nachweis von Schwefel in Ölen, welche stark rauchend brennen, bringt man einige Tropfen derselben in ein knieförmig gebogenes Glasröhrchen und stellt so durch Einbringen eines etwa 1 cm langen Dohtes von langfaserigem Asbest ein kleines Lämpchen dar, dessen Flammengröße man durch Neigung bequem regulieren kann. Baumwolle darf nicht als Docht verwendet werden, da sie selbst schwefelhaltig ist. Man macht die Flamme möglichst klein und bringt sie möglichst nahe an die mit der Leg. benetzte Porzellanplatte. Sehr stark rauchende Öle werden vorher mit A. oder Ä. verdünnt. Stickstoffhaltige organische Verbb. verhalten sich gegenüber dem Phloroglucin-Vanillingemisch verschieden, je nachdem bei ihrer Verbrennung Säure, Ammoniak oder freier Stickstoff entsteht. Letsterer bringt keine, NH_3 eine intensiv hellgelbe, Salpetersäure intensiv rote Färbung hervor. So geben manche stickstoffhaltige Verbb., welche daneben noch Schwefel enthalten, nebeneinander gelbe und rote Färbung. Der Verfasser verwendet das Phloroglucin-Vanillingemisch in ätherischer Lösung. (Chem.-Ztg. 22. 377—79. 11/5. Sofia. Chem. Lab. der Hochschule.)

POSTER.

REGISTER.

69. Jahrgang (5. Folge. 2. Jahrgang) 1898 I.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein □ Buch.

I. Autoren-Register.

- Abati (G.)**, Silicium, Refraktions- u. Dispersionsverm. 820. — Brechungs- u. Dispersionsvermögen d. Siliciums in seinen Verbb. 167. 820.
- Abba (F.) u. Rondelli (A.)**, Formaldehyd u. Desinfektion 951.
- Abderhalden (E.)**, Best. des Hämoglobins im Katzenblute 908.
- Abegg (R.)**, Gefrierpunktsbest. verdd. Lsgg. 913.
- Abeille (M.)**, Fälschung der Mehle 855.
- Abelaus (J. E.) u. Biarnès**, Oxydase 894.
- Abels (F.)**, Malzkakao 1220*.
- Adams (M.)**, s.: Richardson (G. M.)
- Adie (R. H.) u. Wood (T. B.)**, Agricultural Chemistry [422].
- Adrian**, Methylsalicylat 1295.
- Adrian und Trillat**, Calciumphosphoglycerinat 131. 214. — Best. d. Phosphoglycerate 759. 862. — Reaktion der Phosphors. auf Glycerin 907. — Calciumphosphoglycerat u. Best. d. neutralen Phosphoglycerate 1050. — Rk. d. Phosphors. auf Glycerin 1070. — Saure Phosphoglycerate 1263.
- Aglot (E.)**, Best. des Tannins 801. — Best. des Hämatelins 802.
- Ahrens (F. B.)**, Sammlung chemischer u. chem.-technischer Vorträge [290]. [693].
- Aismann (S.)**, Die einheitlichen Prüfungsmethoden in d. Mineralölindustrie [290].
- Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation**, Darst. blauer Farbstoffe aus Cöralignon 548*. — Darst. eines gemischten substantiven Disazofarbstoffs aus α_1 - α_2 -Amidonaphtol- α_1 -sulfos. 588*.
- 589*. — Darst. eines roten basischen Azinfarbstoffes 814*.
- Aktiengesellschaft f. Kohlendestillation**, Liegender Koksofen 487*.
- Albert-Lévy u. Marboutin (F.)**, Best. des im W. gelösten Sauerstoffes 751.
- Albrecht (F.)**, Darst. v. Lackfirnis 589*.
- Alefeld (F.) u. Vaubel (W.)**, Darst. v. Farbstoffen aus Hydroxylderivv. d. aromatischen Reihe mit Hilfe d. elektrischen Stromes 1134.
- Alefeld (G.)**, Erzeugung v. haltbarem Metallflüster auf Glas, Porzellan u. dgl. 486*.
- Alexander-Katz (B.) u. Meyer (W.)**, Fälschungen in Deutschland 581.
- Alfa (J.)** s.: Weinland (R. F.).
- Allendorff (P.)**, siehe: Klages (A.).
- Altan (A.) u. Kollo (W.)**, Dermatol 856.
- Altena (H.)**, Trockensumpf 291*.
- Altschul (J.)**, Kuppelung v. Diazoverbb. 728. — p-Oxyphenylhydrazin 1081.
- Altschul (M.)**, Zeitschr. für komprimierte u. fl. Gase [588].
- Altschul (M.) u. Scheel (K.)**, Acetylen [912].
- Alvisi (U.)**, siehe: Miolati (A.).
- Amann**, Best. d. Indikans im Harn 152.
- Ambühl**, Fälschungen in d. Schweiz 131.
- Ameye (C.)**, Sterilisieren v. Fl. 696*.
- Amort (E.)**, siehe: Partheil (A.).
- Anthor (K.) u. Zink (J.)**, Beurteilung d. Edelbranntweine 278.
- Anderlind (L.)**, Der in d. wss. Niederschlägen enthaltene Stickstoff 1240.
- Anderlini (F.)**, s.: Nasini (R.).
- Andés (L. E.)**, Prüfung v. Rostschutzfarbenanstrichen 1041.

- Andrä (G.), siehe: Kellner (O.).
 André (C.), Guajacyl 1062.
 André (G.), Verh. d. Gemeine v. Pyridin mit Propins., Essigs. u. Ameisens. bei d. Destillation 343. — Verbb. d. Pyridins mit Ameisens. u. Essigs. 1060.
 Andreasch (R.), Thioharnstoffderiv. 613.
 Andreoli (E.), Dreikammeriger Ozonapp. 1180*.
 Andrews (W. W.), Lötrohranalyse 415.
 Andrlík (K.) u. Hranická (H.), Rk. d. Kupferoxyds mittels Methylalkohol bei d. Invertzuckerbest. 275.
 Andrlík (K.) u. Votocek (E.), Rübenharzs. 621. 991.
 Angeli (A.), Einw. v. salpetriger S. auf Campheroxim 675.
 Annable (H.), siehe: Young (G.).
 Anschütz (R.), Esterbildg. unsymmetrischer Dicarbons. 28.
 Anschütz (R.) u. Drugman (J.), Darst. v. Dicarbonestern. 28.
 Apitz (J.), Bearbeitung zinn-, antimon- u. edelmetallhaltiger Erze 484*.
 Arbuckle (H. B.), s.: Morse (H. N.).
 Archibald (E. H.), Leitfähigkeit 828.
 Archibald (E. H.), siehe: Mac Gregor (J. G.).
 Arledter (F.), Harzseife 695*.
 Arlt (O.), Elektrolyse v. Metallsalzen 965*.
 Armendariz, Garrin 948.
 Armitage (F. P.), Atomgew. d. Bors 657.
 Arnaud, Ouabaïn 512. 1281. — Einw. v. Alkalien auf Ouabaïn 1801.
 Arndt (M.), Analyse v. Gaagemischen 423*.
 Arnold (C.), Jodvasogenstreit 133. — Repetitorium d. Chemie [158].
 Arnold (V.), Heller'sche Probe zum Nachw. d. Blutfarbstoffes im Harn 1002.
 Arnstein (R.), Best. d. Xanthinbasen im Harn 1041.
 Arthus (M.), Anww. d. Dialyse zur Lsg. einiger Fragen d. physiol. Chemie 260.
 Aschermann (H.), Redukt. v. Chrom im elektrischen Ofen 294*. — Gewinnung v. Metallen u. Metalllegierungen durch elektrische Erhitzung 484*.
 Aschermann (O. H.), Nickelvork. von Frankenstein [422].
 Aschman (C.), Wasserstoffentwicklungsapp. 164. — Best. d. Jodzahl 583. 689.
 Asen (Th.), Holzmaserung od. Marmorierung auf Ölanstrich 1287*.
 Asselot, Celluloid 810.
 Aston (E.), siehe: Guye (Ph. A.).
 Astruc (A.), Glycerophosphate 519. — Siehe: Imbert (A.).
 Athanasin (J.), siehe: Pflüger (E.).
 Athenstädt (J. H. J.), Darst. v. Doppelverbb. d. essigsauren Thonerde 540*.
 Atwater (W. O.), Woods (C. D.) und Benedict (F. G.), Verwandlung von Stickstoff u. Kohlenstoff in Körpersubstanz beim Menschen 468.
 Aubel siehe: Van Aubel.
 Aubert (A.) u. Täuber (E.), Darst. von Diamidoäthyldiphenylamin 968*.
 Auchy (G.), Best. v. Kohlenstoff im Stahl 1064.
 Auerbach (W.), Ursache d. Hemmung d. Gelatineverflüssigung durch Bakterien durch Zuckerzusatz 581.
 Aufrecht, Untera. neuerer Arzneimittel 134. — Jodvasogenstreit 216.
 Austin (M.), siehe: Gooch (F. A.).
 Auwers (K.), Substituierte Bernsteinsäuren 197.
 Auwers (K.) u. Betteridge (F.), Symmetrische Bidecylbernsteins. 199.
 Auwers (K.) u. Fritzsche (E.), Symmetrische Methyläthylbernsteins. 197. — Asymmetrische Methyläthylbernsteins. 199.
 Auwers (K.) u. Mayer (F.), Isopropylbernsteins. aus Amylen 199.
 Aweng (E.), Tanninbest. 641.
 Babcock (S. M.) u. Russell (H. L.), Ein neuer Faktor d. Käsereifung 268.
 Bach (A.), Rk. durch naszierenden Wasserstoff, d. Elektrolyse u. Photolyse der Kohlens. 605.
 Bach (O.), Firnis u. Leinöl 808.
 Badische Anilin- u. Sodafabrik, Erzeugung eines schwarzen Dissofarbstoffs auf Baumwolle aus α_1 - α_2 -Naphthylendiamin 281*. — Darst. v. Acetantranils. 295*. — Darst. blaugrüner Beizenfarbstoffe d. Anthracenreihe 296*. — Darst. von unsymmetrischen Diamidophenylakridinen 588*. — Darst. blauer bis graublauer Anthracenfarbstoffe 814*. — Darst. schwarzer substantiv. Anthracenfarbstoffe 815*. — Darst. gelber u. gelbbrauner Farbstoffe aus Benzoin 870*. — Darst. violetter bis blauer wasserlöslicher Farbstoffe d. Anthracenreihe 1254*.
 Bailey (E. H. S.) u. Lange (W.), Einw. d. Schwefels. auf Strychnin 478.
 Bailey (G. H.), The Tutorial Chemistry [912].
 Baker (C. F.), Course of practical Chemistry [158].
 Baker (H.), Reinigen v. Salzen 1185*.
 Baker (J. L.), s.: Ling (A. R.).
 Balland, Zus. d. Buchweizens 75. — Nudeln 1083. — Untera. d. Aluminium. 1065. — Schokoladenfarbener Hafer 1306.
 Ballard (P.), Darst. v. Guajakol- und Kreosolphosphorigsäureester 811*.
 Balzer & Co., Darst. v. Alkalinitrit 294*.
 Bamberger (E.), Nitrosoaldehydhydratamine 1110.

- Bamberger (H.), Analyse des Calciumcarbids 1000. — Darst. von Na 827. — Analyse v. Calciumcarbid 858.
- Bancroft (W. D.), Tertiäre Mischungen 706. — Berichtigung 709.
- Bandow (E.), s.: Wolfenstein (R.).
- Bang (J.), Nachw. v. Albumosen im Harn 418.
- Barbier (Ph.) u. Grignard (V.), β -Isopropylacetbuttersäureäthylester 497.
- Bardach (B.), Analyse des Harns 804.
- Barillé (A.), Phosphate bicalcique [422]. Dicalciumphosphat 484. — Calciumchlorhydrophosphatlagg. 435.
- Barnes (B.), siehe: Wheeler (H. L.).
- Barral (E.), Chloridriv. des Phenylcarbonats 937.
- Barth (G. W.), Rührwerk 1086*.
- Barth (M.), Unters. v. Süß- u. Südweinen 152.
- Baselli (A.), siehe: Werner (A.).
- Basin (J.), Leçons de Physique [158].
- Baskerville (Ch.) und Miller (F. W.), Rkk. zwischen Quecksilber u. konzentrierter Schwefels. 85.
- Basler Chemische Fabrik Bind-schedler, Darst. gelbroter basischer Farbstoffe d. Phtaleinreihe 1254*.
- Baswitz (C.), Wasserdichtmachen v. Geweben 281*.
- Batko (J.), siehe: Krokiewicz.
- Baudisch (H.), s.: Schuchhardt (F.).
- Bangé (G.), Ein Chromonatriumcarbonat 311. 601.
- Baum u. Seeliger, Einw. des Cu auf d. tierischen Organismus 852.
- Baumert (G.), Passburg'sche Trockenmilch 1144.
- Baumhauer (H.), Skleroklas v. Binn 77.
- Baxter (G. P.), s.: Richards (Th. W.).
- Bayerlein (H.), s.: Fresenius (H.).
- Bayley (Th.), Das cyklische Gesetz der Elemente 1011.
- Beatty (W. A.), siehe: Kastle (J. H.).
- Beaudet (L.), Einw. d. schwefligen u. d. hydroschwefligen S. auf reine u. unreine Zuckerlagg. 283.
- Becker (F.), Goldhaltiges Konglomerat v. Tansvaal 1118.
- Becker (F. H.), Schneiden v. Glasgegenständen 294*.
- Becker (H.), Illipéstalg 129. — Die Reih-he in d. Weinbereitung 286. — Er-widerung 286.
- Beckert (T.), Leitfaden d. Eisenhütten-kunde [1047].
- Beckh (W.), Synthesen mit Chlorfumar-säureester 440.
- Beckurts (H.), Abwässer 853.
- Beckurts (H.) u. Tröger (J.), Das äth. Öl d. Augosturarinde 513. 679.
- Beddow (A.), siehe: Werner (A.).
- Béhal (A.), Eine Reihe neuer cyklischer Ketone 209. — Methylcyklohexanon 441.
- Behn (R.), Darst. v. Phenolketonen 1223*.
- Behrend (R.), siehe: v. Loeben (W.). — Siehe: Neubauer (K.).
- Behrens (J.), Die Reih-he in d. Wein-ber-eitung 286.
- Beier (C.), Unters. unserer wichtigsten Nahrungs- u. Genußmittel [692].
- Beijerinck (M. W.), Essigbakterien 995.
- Beilby (G. T.), Cyanidverfahren 1042.
- Belden (A. W.), siehe: Venable (F. P.).
- Bell (G.) u. Son., Elektrolyse v. Salzlsgg. 1088*.
- Bell (J. C.), Sauerstoffprobe für Schmutz-wasser u. Abwässer 691.
- Belohoubek (A.), Einw. d. Amine auf Chloralhydrat 558. 668.
- Belugou (G.), siehe: Imbert (H.).
- Belugou (H.), Neutralisationswärme der Äthylphosphora 1161.
- Benda (L.), siehe: Gnehm (R.).
- Bendis, siehe: Rubner (M.).
- Benedicenti (A.), Pharmakolog. Unterss. über einige Gifte, welche d. Negritos d. malayischen Archipels gebrauchen 74.
- Benedict (C. H.), siehe: Dennis (L. M.).
- Benedict (F. G.), s.: Atwater (W. O.).
- Benedict (F. G.) u. Norris (R. S.), Best. kleiner Mengen v. A. 1069.
- Bentley (W. B.), s.: Menke (A. E.).
- Bentley (W. H.) u. Perkin jr. (W. H.), Verss. über d. Synthese v. Camphers. 107. 508.
- Berendes (J.), Geschichte d. Pharmazie [586].
- Berg (F.), siehe: Majert (W.).
- Berges, siehe: Bomel (L.).
- Berghe, siehe: Van den Berghe.
- Bergmann (F. J.), Darstell. v. Graphit 1182*.
- Bergreen (R.), Schnitzelpresse 759*.
- Bergstrand (E.), Zus. einiger Sorten Dauermilch 471.
- Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft, Darst. v. Sal-miakgeist aus Gasw. 648*.
- Bernard, Best. d. S. im Wein 641.
- Bernard (A.), Neue Baumégraduation 763.
- Bernfeld (J.), Schwefelmetallelektroden 547.
- Bertault (M.), siehe: Villiers (A.).
- Berté (E.), siehe: Soldaini (A.).
- Berthelot, Drehungsvermögen polymeri-sierter Körper 4. — Einw. von H auf Schwefels. 11. 808. — Verschiedene in antiken Gefäßen enthaltene Fl. 17. — Geräte und Waffen der Kupferzeit aus Ägypten u. Armenien 88. — Glasspiegel im Altertum 155. — Einw. d. Schwefels. auf Quecksilber 86. 812. — Einfluß d. Sauerstoffs auf d. Zers. von Wasser-stoffss. durch d. Metalle 87. 312. —

- Wärmeentwicklung durch Einw. kleiner Mengen W. auf Schwefels. 233. — Beginn d. Verb. v. Wasserstoff mit Sauerstoff 366. — Chem. Wirkung d. Effluvia 775. 777. 778. 880. 881. — Einwirk. der dunkeln elektr. Entladung 924. — Einw. d. Sauerstoffs auf Schwefelkohlenstoff 1090. — Absorption v. Sauerstoff durch Kaliumpyrogallat 1149.
- Berthelot u. Vieille, Fortspflanzung d. Zers. d. reinen Acetylen 314. — Legg. v. Acetylen u. deren explosive Eigenschaften 314. — Zers. d. Lösungsmittels bei d. Explosion v. Acetylen 314.
- Berthelot (D.), Schmelzpunkte v. Silber u. Gold 601. — Best. d. Molekulargew. d. Gase 1012. — Atomgewichtswerte f. Wasserstoff, Stickstoff u. Kohlenstoff 1013.
- Bertram (J.) und Gildemeister (E.), Bestandteile d. Rosenöls u. verwandter ätherischer Öle 465. — Rhodinolfage 1112.
- Bertram (E.), Einw. d. Sorbosebakteriums auf d. mehrwertigen AA. 884. 1096. — Prod. d. Oxydation d. Glycerins durch d. Sorbosebakterium 884. — Leiochem. Darst. des kryst. Dioxycetons 985. — Einw. des Weinschimmels auf Sorbit 778. 986.
- Bertrand (L.), Best. d. Plagioklase 524.
- Besseler (H.), siehe: Claus (A.).
- Besson (A.), Einw. v. W. auf Phosphor-trichlorid 15. — Phosphoroxydul 176.
- Besthorn (E.) u. Byvanck (H.), Amido- α -oxylepidin u. Lepidins. 1130.
- Betteridge (F.), siehe: Auwers (K.).
- Bettink (H. W.) u. Van Eyk (J.), Zink im Fleisch 399.
- Beuck (E.), Druckkessel 1220*.
- Beuthner (E.), Prüfung v. Milchsucker 273.
- Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).
- Beythien (A.), Best. d. Verseifungszahl mit Natriumalkoholat 274.
- Biarnès, siehe: Abelous (J. E.).
- Biedermann (R.), Technisch-chem. Jahrbuch 1896—97 [1047].
- Bielefeldt (M.), Gelatinieren v. Nitro-körpern 592*.
- Biffi (U.), Spaltungsprodd. d. Caseins bei d. Pankreasverdauung 1179.
- Bigelow (W. D.), siehe: Wiley (H. W.).
- Biginelli (P.), Reinigung v. Acetylen 925.
- Bilharz (O.), Mechanische Aufbereitung v. Erzen [422].
- Billon (F.), Petite Encyclopédie pratique, de Chimie industrielle [586].
- Biltris (A.), Phenolchinone und Chinhydrone 887.
- Bimbi (F.), Schwefels. im Wein u. Essig 793.
- Biron (E.), Zers. des isobutylschwefelsauren Baryts 885.
- Bischoff (C. A.), Chloraniline 213. — Nitraniline 213. — Nitrotoluidine 214. — o- u. p-Amidophenol 245. — Benzylamin 333. — Äthylanilin 333.
- Bischoff (H.) u. Foerster (F.), Elektrolyse v. Chlorcalcium 1264.
- Bisson, siehe: Bomel (L.).
- Bistrzycki (A.) u. Fink (E.), Kondensationsprodd. aus den Amidon zweier o-Aldehydosen. 1236.
- Bistrzycki (A.) und Fynn (E.), Amide zweier o-Aldehydosen. 1235.
- Blaise (E. E.), Synthese d. Terebins. 555. 985. — Darst. und Esterifizierung der asymmetrischen Dimethylbernsteins. 885. 1225.
- Blaise (F. E.), Synthese d. Dimethyl-3,3-pentandis. 15 1170.
- Blanc (G.), Umwandlungserscheinungen durch Jodwasserstoffs. bei hoher Temperatur 886. — Camphers. 1055. — Konst. d. Camphers. 1056. — Campher u. Campherderiv. 1278.
- Blank (R.), Darst. v. alkylierten Amidomalons. 542*.
- Blarez, Nachw. v. Arachisöl im Olivenöl 477.
- Blau (F.), Darst. v. Schwefels. 484*.
- Bleier (O.), Vier neue Methoden d. Gasabmessung 161. 363. — Eine neue Messpipette 365. — Neue Messpipetten und Messbüretten 593. — Gasometrische App. 762. — App. für Luftanalysen 956. — Bürette zum Messen d. Fl. 1089.
- Blits (G. H.), Unters. von schwarzem Wachs 755.
- Bloch (L.) u. Zeidler (E.), Paranitrilinrot 1044.
- Blondel, Verbb. d. Chroms. mit Titans. 879.
- Blount (B.), Best. v. Essigs. 273.
- Blümmel (E. K.), Überzug d. Traubenbeere 1178.
- Blum (E.), Platteneis 965*.
- Blum (F.), Halogenstoffwechsel 992.
- Blum (F.) und Vaubel (W.), Halogen-eiweißderiv. 257.
- Blumenfeld (S.) u. Friedländer (P.), Eine allgemeine Rk. aromatischer Chinone 45.
- Blumenthal, Nuklealbumine d. Thyroidea 786.
- Blumenthal (F.), Kohlehydrate in den Eiweißverb. d. tier. Organismus 997.
- Bock (A.), Goldprobiervverfahren 1309.
- Bock (O.), Heizvorrichtung 159*.
- Bodroux (F.), β -Naphtholäther 893. — Einw. v. Brom auf Phenole 1294.
- Boehm (R.), Curare u. Curarealkaloide 676.
- Boehm (W.), Zündvorrichtung für d. Brennstoff 1221*.
- Boehringer (C. F.) & Söhne, Darst. v. Harns. 229*. — Darst. von Dichlorpurin 230*. — Darst. von Imidoharns. 541*. — Darst. alkylierter Harns. 760*.

- Ammoniakprobe auf Cocaïn 799. — Darst. v. Trichlorpurin 1252*.
- Boehringcr Sohn (C. H.), Gerben von Häuten und Fellen 180*. — Masse für elektrische Sammler 966*. — Farbstofflagg. 1256*.
- Böker, siehe: Wallach (O.).
- Bömer (A.), Analyse der Fette 466. 638. — Siehe: Baumann (K.).
- Boeseken (J.), Einw. primärer Amine auf Dinitrosacyle 93. — Bildg. v. aromatischen fetten Ketonen mittels Aluminiumchlorid 1105. — Siehe: Holleman (A. F.).
- Boettcher (O.), Best. der citratlöslichen Phosphors. in Thomasmehlen 220. — Best. d. citratl. Phosphors. 863.
- Böttger (W.), Elektrolytische u. hydrolytische Dissociation in Lagg. 547.
- Boettinger (C.), Verh. v. Kreide, Bleiweiß, Ocker gg. einige Öle 644.
- Boettinger (K.), Weinbildung 865. — Panzerschuppenfarben 1217.
- Bogorodsky (A.), Dreiwertiger A. aus Allyldiisopropylcarbinol 557.
- Bogorodsky (A.) und Ljubarsky (J.), Allylthylphenylcarbinol 557.
- Bohm (P.) u. Voelkel (A.), Darst. von Kunststeinen 694*.
- Bohne (E.), Verarbeitung d. Schlacken v. Zinnerzschmelzen 1183*.
- Bokorny (T.), Lehrbuch der Chemie für Militärbildungsanstalten [158]. — Lehrbuch d. Chemie f. Realschulen [158].
- Bokorny (Th.), Grenze der wirksamen Verdünnung bei Algen u. Pilzen 395. — Atmung u. Assimilation 623.
- Boleg (F.), Aufarbeitung v. Rohterpentin u. Harz [357].
- v. Boltenstern (O.), Jodvasogenstreit 216.
- Bomel (L.) u. Bisson, Bergès & Cie., Akkumulatoren 1180*.
- Bon (N.), Acetylengasentwickler 696*.
- Bondzynski (St.) und Humnicki (V.), Stercorin 897.
- Bonney (T. G.), Ursprung d. südafrikanischen Diamanten 524.
- Bonomi da Monte (P.) und Zoso (A.), Energie einiger Sulfons. d. Toluols und Xylois 307.
- Borchardt (E.), Schichtungsverfahren für Calciumcarbid in Acetylenentwicklern 1220*.
- Bordas (F.), Joulin u. v. Raczkowski, Mikroorganismen „umgeschlagener“ Weine 1142. — Best. d. Bernsteins. 1810.
- Bordas (F.) u. Raczkowski (S.), Best. d. Glycerins in Weinen 226.
- Borgmann (E.), Anleitung zur chem. Analyse d. Weines [158].
- Bornstein, siehe: Tauer.
- Bornträger (A.), Nachw. und Best. der Saccharose im Wein 802. — Analysen einiger sogen. Citronenkonserven 1076.
- Bornträger (A.) u. Paris (G.), Analyse d. Granatapfel 862.
- Borsche (W.), siehe: Wallach (O.).
- di Boscogrande (S.), Zwei neue Derivv. d. Guajakols 207.
- Bošnjakowicz (S.), Abdampftrichter 818.
- Bottazzi (F.), Innere Reibung einiger organ. Fll. 83.
- Bottler (M.), Firnisse u. Lack 645.
- Bouchardat (G.) u. Lafont (J.), Synthetische Isoborneole 893.
- Boudouard (O.), Cerium 17. 235. 435. — Monazitsand von Nordkarolina 435. — Neodym 988. 1265. — Siehe: Schützenberger (P.).
- Boudréaux (C. H.), Traité élém. de Manipulations chimiques [912].
- Bouffard (A.) u. Semichon (L.), Oxydase d. Trauben 643.
- Bougault (J.), Einw. v. J auf Antipyrin 858.
- Boumann (K.) u. Bömer (A.), Fällung d. Albumosen durch Zinksulfat 640.
- Bourgerel (G. L.), Konst. u. Bildg. der Bauxite 406.
- Bourquelot (E.), Physiologie d. Gentianose 1137.
- Bourquelot (E.) u. Nardin (L.), Darst. d. Gentianose 498. 830.
- Bouveault (L.), Phenolglyoxylos. 26. — Glyoxylos. u. Aldehyde aus Phenoläthern 26. — Einw. von Äthylloxalylchlorid auf aromatische KW-stoffe 42. — Derivv. d. Guajakols 44. — Darst. aromatischer Ketone u. Aldehyde 239. — Konst. der Camphers. 250. — α -Acetylfurfuran 327. — Einw. v. Äthylloxalylchlorid auf Natriummalon säureäthylester 440. — Synthese d. Vanilline 456. — Kondensation d. Semicarbazids mit d. β -Diketonen 462.
- Bouvier (A.), Darst. eines Gemisches v. Acetylen u. Kohlens. 696*.
- Bowman (F. H.), Dampf, Gas u. Elektrizität als Energiequellen 584.
- v. Boyen (E.), Wertbest. des galizischen Ozokerits 1210.
- Brame (J. S. S.), siehe: Rodger (J. W.).
- Brandenberger (E.), Paranitranilinrot-dampfätze auf Indigo 1044.
- Brandstätter (F.), Schulverss. 915.
- Brandt (J.), Erzeugung v. Azofarben auf d. Faser 1043.
- Brantl (J.), siehe: Einhorn (A.).
- Brauer (B.), Atomgewicht des Thoriums 918. — Chemie des Thoriums 918. — Natur d. Ceriums 919. — Praseodidym u. Neodidym 919.
- Brauns (R.), Polymorphie und optische Anomalien von chlor- und bromsaurem Natrium 1084.
- Breal (E.), Bildg. v. NH_3 auf Kosten d. organ. Substanz u. d. Humus 955.

- Brearley (H.), Best. d. Kupfers in Ggw. v. anderen Elementen 348. — Trennungen v. Chroms. 688. 961. 1150.
- Bredt (J.), Camphorons. 381.
- Bredt (J.) u. Houben, Chlorcampher-säureäthylester 382.
- Bredt (J.) u. Rübel (R.), Isoacetophoron u. Camphoron 384.
- Bredt (J.), Rübel (R.) u. Sears, Wassergehalt d. homocamphersauren Calciums 384.
- Bremer (H.), Anweisungen zur Ausführung d. Margarinegesetzes 636. — Latente Färbung d. Margarine 636. — Neue Laboratoriumsapp. 1290.
- Brenneisen (M.), siehe: Scholl (R.).
- Brestowski (A.), Milchsomatoe 216. — Tannon 216.
- Bretet, Harnsucker 67.
- Breukeleevens.: Van Breukeleeven.
- Brieger (R.) u. Uhlenbuth, Blut- und Organgifte 950.
- Brinck und Hübner, Kohlenstampfmaschine 1221*.
- Brings (W.), Darst. eines matten Grundes für Diaphanien 592*.
- Brissemoret, Löslichk. des Theobromins 780.
- Brittain (Ch. E.), siehe: Cohen (J. B.).
- Brown (O. W.), Löslichkeit u. Siedepunkt 709. — Verteilung v. $HgCl_2$ zwischen Toluol u. W. 915.
- Browning (K. C.), s.: Ruhemann (S.).
- Brühl (J. W.), Spektrochemie d. Stickstoffs 1155.
- Brüning (H.), Darst. v. Seilen 694*.
- Brugnatelli (L.), Krystallform d. Saccharins 17.
- Bruhns (G.), Rk. d. Kupferoxyduls mit Methyl- oder Äthylalkohol 151.
- Bruhns (W.), Petrographische Mitteilungen 409.
- Brun (L. C.), Glasmacherpfeife 294*.
- Brunel (H. P. M.), Elektrolysierapp. mit Quecksilberkathode 1180*.
- Bruni (G.), Feste Lsgg. v. Verbb. mit offener Kette 1010.
- Brunner (A.), Lüften d. Keimgutes 759*.
- Brunner (H.) u. Leins (H.), Derivv. d. Theobromins 89.
- Brunner (K.), Die E. Fischer'sche aus Methylketol u. Jodmethyl darstellbare Base 1112.
- Bruns (W.), Blitzlichtapp. 360*.
- Brylinski (A.), Best. d. Indigos 1041.
- Brylinski (A.), siehe: Scheurer (A.).
- Bucher (J. E.), siehe: Michael (A.).
- Buchheister (G. A.), Handbuch d. Drogistenpraxis [756].
- Buchka (K.), Jahresbericht über d. Fortschritte d. Chemie [422].
- v. Buchka (K.), Fortschritte d. Chemie [1047].
- v. Buchka (K.), Hilger (A.) u. König (J.), Zeitschrift für Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel [588].
- Buchner (E.), Zellenfreie Gärung 1200.
- Buchner (E.) und Jacobi (A.), Oxy-suberomcarboms. 839.
- Buchner (E.) u. Lingg (F.), Isophenyl-essigs. 839.
- Buchner (E.) u. Rapp (R.), Alkoholische Gärung ohne Hefesellen 70. 160. 267. 651.
- Buchner (G.), Wachstums. 151.
- Buddsus (W.), Preufsner (L.), Itzig (Ph.) u. Oppenheimer (G.), Anreicherung d. Thoroxydgehaltes v. daran armen Monasitsanden 455*.
- Buecheler (M.), Leitfaden für d. landwirtschaftlichen Brennereibetrieb [757].
- Buecher (A.), Haltbarmachen v. Ölfarbanstrich 589*.
- v. Bühler (E.), Sterilisierapp. 1220*.
- Bülow (K.) u. Wolfs (H.), Disazofarbstoffe der Benzolreihe 941.
- Buisine (A.) u. (P.), Bildg. flüchtiger Fetts. aus Wollwaschwässern 22. — Fäktisation v. Acetonöl 558.
- Buisson, Technische Gasanalyse 218.
- Bunte (H.), Neuere Entwicklung der Flammenbeleuchtung 537.
- Buntrock (A.), Einw. v. Natronlauge auf Wolle 810. — Erzeugung v. Seidenglanz auf Baumwolle u. die Merzerisation d. Baumwolle 1045. — Erzeugung v. Seidenglanz auf Baumwolle 1249.
- Burri (R.), Aromabildende Bakterien im Emmenthaler Käse 267.
- Burwell (A. W.), s.: Worstall (R. A.).
- Busath (E.), Schablonierverfahren für Emaillewaren 293*.
- Busnikow (W.), Absorption v. Wasserdämpfen durch verschiedene Körper 649.
- Busz (K.), Calcit, Hornblende, Andesin aus d. Siebengebirge 1034.
- Byvanck (H.), siehe: Besthorn (E.).
- Cadwgan (Th. E.) u. The O. S. Kelly Company, Vorrichtung zum Reinigen u. Fördern v. Papierzeug 487*.
- Cady (H. P.), Elektrolyse u. elektrolytische Leitfähigkeit gewisser in d. Ammoniak gelöster Substanzen 167.
- Calvert (H. T.), siehe: Cohen (J. B.).
- Campbell (E. D.), Thermochemied. Eisen u. Stahles 552.
- Campbell (E. D.), siehe: (J. L.).
- Cameron (D.), Commin (F. J.) u. Martin (A. J.), Selbstthätige Abgabe v. Fil 482*.
- Cameron (F. K.), Zers. v. Diazoverbb. 940.
- Canaval (R.), Kiesvork. v. Kalilauge 73. — Erzvork. im Plattach 136.
- Cansoneri (F.), Verbb. d. Kadmiums 55.

- Capazza (L.), Darst. v. Papier, welches mit Metallsüß beschreiben wird 160*.
- Carle (E. J. V.), siehe: Reid (W. F.).
- Carles (P.), Best. v. Gelatine 226. — Nachw. u. Best. des Pb 798. — Titration v. Weins. haltigen Weinprodd. 808.
- Carlson (O. F.), Sprengstoff aus Ammoniumperchlorat u. brennbaren Stoffen 860*.
- Carnot (Ad.), Trennung u. Best. v. Jod Brom u. Chlor 529. 858. 904. — Natürl. Phosphate 1036.
- Caro (N.) u. Frank (A.), Herst. v. Cyanverbb. 813*.
- Caro (N.), siehe: Schwersenski (G.).
- Carpenter (H.), Dibenzoyldiphenylpropan 889.
- Carrara (G.), Mineralw. v. S-Omobono 411.
- Carrara (G.) u. Minozzi (A.), Die Farbe d. Ionen 166.
- Carrara (G.) u. Rossi (U.), Energie gewisser Basen v. gemischter Funktion 438.
- Carrel (H. G.), s.: Orndorff (W. R.).
- Carulla (F. J. R.), Gewinnung v. Schwefel aus Schwefelwasserstoff 534.
- Cash (Th.) u. Dunstan (W. R.), Akonitin etc. 858.
- Casse, Konservierung d. Milch durch teilweises Gefrieren 399.
- Cassella (L.) & Co., Darst. v. Polyazofarbstoffen aus γ -Amidonaphtolsulfos. 230*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfos. 230*. — Wollfärbungen decaturecht zu machen 231*. — Darst. echter Monoazofarbstoffe f. Wolle aus diazotierten Amidonaphtolsulfos. 231*. — Darst. eines blauen Azofarbstoffes aus α_1 - α_2 -Amidonaphtol u. α_1 - α_4 -Amidonaphtol- β_1 - β_2 -Disulfos. 588*. — Darst. primärer Disazofarbstoffe d. Salicyls. 588*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfos. 814*. — Darst. v. Saffraninazofarbstoffen 870*. — Darst. substantiver Trisazofarbstoffe 870*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen mit Hilfe v. α_1 - β_2 -Amidonaphtol- β_1 - β_2 -disulfos. 1253*. — Darst. aus γ -Amidonaphtolsulfos. 1254*.
- Castellaneta (E.), Einw. v. Tetrazodiphenylchlorid auf Benzol 99.
- Catani (Gh.), s.: Sestini (F.) 785.
- Cause (H.), Best. d. Phenylhydrazins 149. 753. — Eine d. o-Phenolen eigentümliche Rk. 206. — Malsanalytische Best. d. Antimons 271. — Einw. von Acetaldehyd auf Phenylhydrazin 728.
- Cavalier (J.), Phosphorsäuremonosäureester 1094. — Phosphorsäuredialkylester 1268.
- Caven (R. M.), siehe: Clowes (F.).
- Caven (R. M.) u. Hill (A.), Best. von Kupferoxydul durch titrierte Kaliumpermanganatlg. 476. — Best. d. Kupferoxyduls mit Hilfe v. titrierter Kaliumpermanganatlg. 1001.
- Cazeneuve (P.), Anw. der Schiff'schen Reaktion auf einige substituierte Fuch sine 245.
- Cazeneuve u. Moreau, Einw. v. Piperidin auf d. Kohlensäureester d. Phenole 257. 465. — Aromatische Diurethane d. Piperazins 835. 838. — Einw. v. Schwefels auf einige symmetrische aromatische Harnstoffe 462. — Die aromatischen Urethane d. Conicins 619. 848.
- Ceppellini (J.), Reaktion von Sambuk-Roob 861.
- Cerych (F.), Anreichern v. Gerbstoffbrühen u. Extrakten durch Elektrolyse 542*.
- Chabrié (C.), App. zur Trennung d. natürlichen organischen Substanzen 750. — Trennung der Fl. von festen Körpern 1809.
- de Chalmot (G.), Einw. v. Schwefel auf Silicide 178. — Acetylendijodid 181.
- Chapmann, Flüchtige Nebenprodd. der Gärung 72.
- Charabot (E.), Unters. über französisches Pfefferminzöl 621.
- Charitschkoff (K. W.), Abstammung d. Erdöls 137. — Naphtensaure Salze 1191.
- Chassevant, Fällung d. Harnstoffes 908.
- Chassevant (A.), Ein neues Wassereometer 527.
- Chauveau (A.), Vergleichung d. wärme- u. kräftezeugenden Vermögens d. einfachen Nährstoffe mit ihrem Nährvermögen 467.
- Chavant siehe: Monterde.
- Chavarria-Contardo (R.), Elektrischer Schachtofen 483*.
- Chemische Fabrik, Aktiengesellschaft, Zerkleinern v. Superphosphat 648*. — Trocknen 1087*.
- Chemische Fabrik, Aktiengesellschaft vorm. C. Scharff & Co., Zerkleinern v. Superphosphat 1184*.
- Chemische Fabrik auf Aktien, Die neuen Formaldehydesinfektionsapp. 129. — Darst. v. unlöslichen Gelatineplatten 589*. — Sterilisieren v. Jodoform mit Paraformaldehyd 846*. — Darst. von Alkalinen d. cyclischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege 647*. — Trennung v. Acidyliden 967*. — Darst. v. isomeren unsymmetrischen Cyclobasen d. Acetonalkaminreihe 1048*. — Darst. v. stabilen cyclischen Basen d. Acetonalkaminreihe 1048*. — Darst. labiler unsymmetrischer Alkamine d. cyclischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege 1251*. — Darst. v. Vinylidiacetonalkaminen 1253*.
- Chomienne (C.), Fabrication de l'Acier [158].
- Chwollles (A.), s.: Marckwald (W.).

- Claisen (L.), Acetylbildg. bei Aldehyden u. Ketonen 1225. — Propargylaldehyd u. Phenylpropargylaldehyd 1226. — Einw. v. alkoholtziehenden Mitteln auf Acetale 1227. — Neue Bildungsweise d. organ. Säurecyanide 1266.
- Clark (E.), siehe: Young (G.).
- Classen (A.), Jodprodd. d. Stärke mit Formaldehyd 229*. — Darst. v. Verbb. v. Stärke u. Gummiarten mit Formaldehyd 295*. — Darst. v. Verbb. d. Stärke mit Aldehyd 811*.
- Claus (A.), Strukturbeziehungen d. beiden Naphtochinoline 738.
- Claus (A.) u. Besseler (H.), β -Naphtochinolin 735.
- Claus (A.) u. Frobenius (W.), γ -Amidochinolin 111.
- Claus (A.) u. Howitz (H.), Bromierung d. o-Äthorychinolins 252. — p-Alkoxychinolinalkylate 390.
- Claus (A.) u. Imhoff (P.), α -od.1-Naphtochinolin 736.
- Claus (A.) u. Jäck (O.), Chlor- u. Bromderiv. d. β -Naphtylamins 576.
- Claus (A.) u. Kassner (D.), Alkylate d. Papaverins 255.
- Claus (A.) u. Momberger (E.), Chinaldin- β -carbons. 251.
- Claus (A.) u. Schaller (S.), α -Amidochinolin 112.
- Clayton (E. G.), 18 Jahre alte Butter 802.
- Clemm (H.), siehe: Fischer (E.).
- Cleve (A.), siehe: Widman (O.).
- Clowes (F.) u. Caven (R. M.), Einw. v. Magnesium auf Cuprisulfatlagg. 88.
- Cochran (C. B.), Nachw. fremder Fette in Schweineschmalz u. Butter 1069.
- Cockburn (G. B.), s.: Gardner (J. A.).
- Coehn (A.), Gesetz d. Elektrizitätserregung 1153. — Elektrostenolyse 1153.
- Coggi (C.), Wrkg. d. Natriumchlorids auf d. Absorption d. Fette 1140.
- Cohen (E.), Neues Meteoreisen v. Beaconsfield 413. — Dissociation gelöster Salze in Alkohol-Wassergemischen 550. — Umwandlungselemente 820. — Reaktionsgeschwindigkeit gasförmiger Systeme 972.
- Cohen (J. B.) u. Brittain (Ch. E.), Einw. v. Alkalien auf Amide 562. 986.
- Cohen (J. B.) u. Calvert (H. T.), Aluminiumquecksilberpaar 549. — Bildg. v. Monomethylanilin aus Dimethylanilin 568. 1028.
- Cohen (R.), Neues Meteoreisen v. Ballinoo 688.
- Cohn (F.), Die Pflanze [957].
- Cohn (G.), Konst. d. Hexamethylentetramins 86. — Antiseptische Eigenschaften d. Phenolalkohole 397.
- Cohn (R.), Erwidern 620.
- Cohnheim (O.), Einw. konz. Alkalien auf Dihydrocollidincarbonsäureester 1281.
- Colberg (H.), Acetylenentwickler 1221*.
- Collet (A.), Halogenderiv. d. Methylphenylketons 46.
- Collie (J. N.), siehe: Hall (L.).
- Collie (J. N.) u. Trye (C.), Einw. v. Br auf Benzol 835. 1103.
- Collie (J. N.) u. Tickle (Th.), Nitro- u. Amidooxytoluidine 848. 1124.
- Collin (F. J.), Liegender Koksofen 486*.
- Collinson (E. W.) u. Perkin jr. (W. H.), Lauronols. 1292.
- Colson (A.), Nichtumkehrbarkeit chem. Rkk. 171. — Ursachen d. gegenseitigen Zers. v. zwei SS. 878. — Einfl. d. Temperatur auf d. chem. Rkk. 1089.
- Colson (R.), Photographische Entwicklung 809.
- Combret (R.), Gerbbrühen 811*.
- Commin (F. J.), siehe: Cameron (D.).
- Compagnie du Gaz Nouveau, Acetylenentwicklungssapp. 696*.
- Compagnie Internationale des Procédés Adolphe Seigle, Umwandlung schwerer Kohlenwasserstoffe 539*.
- Comstock (W. J.), Doppelsalze d. Anilide mit Kupferchlorür u. Kupferbromür 568.
- de Coninck (Oe.), Oxyptomaïn 781. — Oxydation einiger Amid- u. Thioamid-verb. 940.
- Conroy (J. T.), Darst. v. Cyaniden 917. — Natriumferrocyanid 982.
- de Contades (M.), Behälter zur Aufnahme d. positiven Elektrode v. Sammelbatterien 159*.
- Contat (A.), Hebersverschluss für Reduktionsköhlchen 1049.
- Coppock (J. B.), Einwirk. v. Schwefelwasserstoff auf Kupfersalze 87.
- Cordier (L.), Best. d. Magensaftes 585.
- Coronedi (G. B.), s.: Peratoner (A.).
- Coste (J. H.) u. Parry (E. J.), Klauenfett 786.
- Cothias (A. F.), Erzielung poröser Gufstücke 291*.
- Cotte, Best. d. A. 226.
- Cotton, Fälschung d. Milch mit Zuckerw. 130.
- Courant (E.), siehe: Gallinek (A.).
- Cousin (H.), Neue Deriv. d. Brenzkatechins 616. — Deriv. d. Brenzkatechins u. d. Homokatechins 1023.
- Craandijk (M. M.), Tabelle zur raschen u. sicheren Best. d. Trockensubstanz in Milch [158].
- Craandijk (M. M.), siehe: Gerber (N.).
- Crae, siehe: Mac Crae.
- Cramer (E.), Darst. v. Dachziegeln 159*. — Cementestrich 818*.
- Crampredon (L.), Analyse der Brennstoffe 964. 1008. 1077. 1078.
- Crampton (C. A.), Glucose in Butter 905.

- Cremer (M.), Phlorhidsin und verwandte Körper 347.
- Crispo (D.), Best. d. freien Schwefels. in d. Superphosphaten 585.
- Crompton (H.), Einfl. d. Molekularassocation auf d. Erniedrigung d. Gefrierpunktes 81. — Molekularassocation v. Fl. und ihr Einfl. auf d. osmotischen Druck 81.
- Croner (W.), Pepsinverdauung 69.
- Cross (C. F.), Bevan (E. J.) u. Smith (C.), Die Kohlehydrate d. Gerstenstrohs 1178.
- Crossley (A. W.) u. Perkin jr. (W. H.), Zers. d. Camphers. durch Schmelzen mit Kali u. Natron 107. 505.
- Cummer (D.), Trocknen verschiedenartigen Gutes 428*.
- Cundall (J. P.), Vorlesungsverss. 769.
- Cuneo (G.), Derivv. d. Urazols 38.
- Curatolo (A.), Einw. von Chlor auf einige Ester des Phenols u. β -Naphtols 935.
- Curci (A.), Beziehung zw. der sauren Funktion u. der biologischen Wirkung Körper 997.
- Cushman (A. S.), s.: Richards (Th. W.).
- Cybulski (G.), siehe: Liebermann (C.).
- von Cyon (E.), Jodothyron u. Atropin 789.
- Czapek (F.), Orseillefärbung 684.
- Czerny (A.) u. Keller (A.), Säuren der Milch, welche Ammoniakausscheidung veranlassen 73.
- Daclyn Best. d. chloresäuren Kaliums in Pastillen 189.
- Dahl & Co., Darst. von Disazofarbstoffen aus der Natriumbisulfatverb. d. Nitroso- β -naphtols 870*.
- Daïn (G.), Benzaldehyd 668. — α -Methylzimmt. 674. — Einw. v. Zink auf ein Gemisch v. Monobromisovaleriansäureester u. Benzaldehyd 884. — Einw. v. Zink auf ein Gemisch v. Bromisobuttersäureester u. Furfural 884. — Oxydation der Phenylloxypivalins. 889.
- Dalmer (K.), Kontaktmetamorphose 407.
- Daniel, siehe: Dufour (L.).
- Darapsky (L.), Mineralog. Notizen aus Atacama 528.
- Darmstädter (L.) u. Lifschütz (J.), Zus. d. Wollfettes 602.
- Dassonville, Einw. v. Mineralsalzen auf d. Form u. d. Struktur d. Lupinen 65.
- Dastre (A.) u. Floresco (N.), Die hepatischen Pigmente d. Vertebraten 1289.
- Dauer (C.), Malz auf d. Darre 758*.
- Daut (H.), siehe: Rofsmarek (G.).
- Dawson (H. M.), s.: Van't Hoff (J. H.).
- Day (W. C.), Einw. v. Kohlendioxyd auf Natriumaluminat 16.
- Dedichen (J.), siehe: Witt (O. N.).
- Deer (N.), Thermische Konstanten d. Elemente 83.
- Defacqz (E.), Verunreinigungen d. Aluminiums u. seiner Legierungen 810.
- Defacqz (Ed.), Wolframjodid 983.
- Delachanal, siehe: Vincent (C.).
- Delacroix (A.), Basisches orthoantimon-saures Kalium 283.
- Delbrück, Alkoholische Gärung ohne Hefezellen 70.
- Delépine (M.), Einw. d. Sauerstoffs auf gelösten Formaldehyd 38. — Aldehyd-ammoniak 200. 441. — Hydraminde 500. — Hydrocinnamid 781. — Chloralammoniak 880. — Hydramide 845. — Hydrocinnamid 989. — Chinolinbasen 989. 1281. — Isochinolin und Tetrahydroisochinolin 1032.
- Deleu, Analyse d. Milch 638.
- Deligny, siehe: Matignon (C.).
- Delle (E.), Bors. im Wein 641.
- Dellinghausen (N.), Grundzüge d. kinetischen Naturlehre [158].
- Demarçay (E.), Spektrum u. Natur des Neodyms 1016.
- Demoussy (E.), Oxydation v. Ammoniak-verb. durch Bodenfermente 514.
- Denigés (G.), Bestimmungsmethode d. Caseins in d. Milch 351. — Einwirk. von Quecksilbernitrat auf Trimethylcarbinol 1017. — Allgemeine Rk. d. Äthylkohlenwasserstoffe 1166. — Verb., welche durch Einw. v. Quecksilbernitrat auf Trimethylcarbinol erhalten wird 1225. — Rk. d. tertiären AA. 1309.
- Dennis (L. M.), Neue Form d. Entladern für Funkenspektren v. Lagg. 428.
- Dennis (L. M.), Benedict (C. H.) und Gill (A. C.), Salze d. Stickstoffwasserstoffs. 878.
- Dennis (L. M.) u. Edgar (C. G.), Best. v. Kohlen. u. Kohlenoxyd 141.
- Dennstedt (M.), Elementaranalyse 138.
- Desgrez (A.), Zers. v. Chloroform, Bromoform u. Chloral durch wss. Kali 32. 606.
- Desgrez (A.) u. Nicloux (M.), Zers. d. Chloroforms im Organismus 264. — Partielle Zers. d. Chlf. im Organismus 898.
- Deuther (J. A.), Carbidzuführung bei Acetylenentwicklern 487*.
- Devarda (A.), Prüfung des Käses auf Fett 799.
- Dewar, Absorption v. Wasserstoff durch Palladium 90. — Verflüssigung von Luft 175. — Fl. Luft als Hilfsmittel d. Analyse 1086.
- Dewar (J.), siehe: Moissan.
- Dewar (J.) u. Fleming (J. A.), Best. d. Dielektrizitätskonstanten v. organ. Körpern 546.
- Diamant (J.), Polarisation v. Melassen u. Osmosewässern 150. — Kalibestimmung 635.

- Diepolder (E.), Oxydation des o-Äthylaminophenols 935.
- Diesel, siehe: Kornacher (F.).
- Dieterich (K.), Perubalsam 215. — Charakteristik seltener Harze 215. — Südwestafrikanisches Gummi 1061. — Analyse d. Fette u. Harze 1072. — Unters. d. Balsame, Harze u. Gummiharze 1205. — Acetylprodd. u. Acetylzahlen einiger Harze 1205. — Maracafbo-Copaivabalsam 1205. — Paracopaivabalsam 1205. — Die rationelle Prüfung d. Peru- und Copaivabalsams 1206. — Sumatrabenzoes 1207. — Kalte Verseifung v. Fetten u. Ölen 1209. — Unters. v. Wachs 1209. — Analyse d. Fette u. Harze 1245.
- Dieterici (C.), Gefrierpunktsbest. 1011.
- Dietrich (R.), Holländer-Ventil 967*.
- Dietze (F.), Prüf. d. Rosenöls 223. 1001. — Morphinbest. 532. — Ansländ. Bienenwachs 535. — Thioessigs. als Ersatz f. Schwefelwasserstoff 750. — Löslichkeit d. Jods u. Broms in W. 1949.
- Dijken, siehe: Van Dijken.
- Dirmitt (Ch. W.), Ölbaumgummi 444.
- Dirte (A.), Einw. des CaSO_4 auf Alkalihaloide 981.
- Ditz (H.), Erklärung d. B. d. Chlorkalkes 309.
- Divers (E.), Einwrkg. von Mg auf CuSO_4 828.
- Dixon (B. A.), D. sogenannte auswählende Wirk. d. Cyankaliums auf Gold 232.
- Dixon (F.), siehe: Hewitt (J. T.).
- Dobbie (J. J.), siehe: Gray (A.). — Siehe: Hartley (W. N.).
- Dobbie (J. J.) u. Marsden (F.), o-Chlorbrombenzol 780. 1108.
- Dobbie (L.), Rk. v. Cyaniden mit Thio-sulfaten 918.
- Dobrin (C.), Verarbeitung v. Sorghumarten auf weiße Stärke 592*.
- Doebner (O.), Darst. eines Kondensationsprod. aus Salicyls. mit Galluss. 229*. — Acetondibrenztraubens. 1168.
- Doehner (O.) und Kaltwasser (O.), Glauconins. 1192.
- Döll (E.), Limonit nach Breunerit 77.
- Dörries (C.), Abdichtung f. Filter 758*.
- Dolezalek (F.), Abhängigkeit d. elektromotorischen Kraft u. d. Nutzeffektes d. Bleiakкумуляtors v. d. Säurekonzentration 545.
- Donath (E.), Reduktion von schwefliger S. u. Schwefelwasserstoff 12.
- Dootson (F. W.), siehe: Sell (W. J.).
- Dornig (P.), Anw. d. Acidimeters für d. Erkennung zersetzter Milch 630.
- Dosne (P.), Moiréglanz 870*. — Auf der Faser entwickelte Azofarben 1287*.
- Dowsard (E.), Best. v. Stärke im Mehl 906.
- Dragendorff (G.), Heilpflanzen d. verschiedenen Völker u. Zeiten [757].
- Dratz (Ch.), Ein auf beiden Seiten bedrucktes Gewebe 1256*.
- Drofsbach (G. P.), Desinfektion u. Konservierung durch Lanthan-, Di-, J- und E-Säure 424*.
- Drugman (J.), siehe: Anschütz (R.).
- Dubosc (A.), Nachw. d. α -Naphthols in β -Naphthol 800.
- Duciaux (E.), Wirk. d. Diastasen 393. 899.
- Dürre (E. F.), Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde [158].
- Duffield (W.), Filter 482*.
- Dufour (L.) u. Daniel, Einfl. d. Wismutsubnitrats auf d. Sauerwerdend. Obstweines 235.
- Duhem (P.), Die dauernden Änderungen u. die Thermodynamik 307. — Thermochimie [586].
- Dunlop (J. C.), Paton (D. N.), Stockmann (R.) u. Maccadam (J.), Muskelarbeit 787.
- Dunstan (W. R.), siehe: Cash (Th.).
- Dunstan (W. R.) und Henry (T. A.), Oxyannabin 849.
- Dunstan (W. R. D.) u. Henry (T. A.), Podophyllum 850. 1133. — Goupia tomentosa 851. 1138.
- Dupont (F.), I. Industrie du Sucre, de l'Alcool et des Fermentations. II. Industries agricoles [158].
- Dupont (J.) u. Guerlain, Basilikumöl 744.
- Dupouy (J. R.), Etude des Propriétés oxydantes de certains Laites [158].
- Dupré (F. W.), Anslaugen von Au u. Ag 966*.
- Durrant (R.), Unters. v. Insektenpulver 132.
- Dutoit (P.) und Friedrich (L.), Leitfähigkeit v. Elektrolyten in org. Lösungsmitteln 1258.
- Duyk, Ätherische Öle 513. 621. 783. — Unters. d. äth. Öle 860. — Verb. v. Terpenen mit Alkalimilikaten 892.
- Easterfield (T. H.), s.: Wood (T. B.).
- Eber (W.), Gang der qualitativen Harnanalyse [158].
- Eberle (G.), Beizen von Wolle mittels Borylschwefels. 1287*.
- Ebers, siehe: Majert.
- Eckelt (J. L. C.), Gehalt d. waa. Flußsäure 981.
- Eckstein (F.), Analyse weinsturehaltigen Rohmaterials 1310.
- Eder (J. M.) und Valenta (E.), Linien-spektrum d. Siliciums 1095.
- Edgar (C. G.), siehe: Dennis (L. M.).
- Edinger (A.), Einw. v. Chlorschwefel auf aromatische Amine 49.
- Effront (J.), Gewinnung und Benutzung v. an Antiseptica gewöhnter Hefe 759*.

- Egeling (O. G.), Rk. v. Jaworowsky auf Kupfer 272.
- Egly (G.), siehe: Zincke (Th.).
- Ehrmann (E.) u. Suais (E.), Fortschritte d. Farbenindustrie in d. Jahren 1896 u. 1897 1215.
- Ehrmann (J.), Wechselbeziehungen zw. „Salzsäuredefizit“ u. „kombinierter Salzsäure“ d. Mageninhaltes 265.
- Eichel, Unterss. v. Nahrungs- und Genußmitteln [158].
- Eichelbaum (G.), Klebstoff aus ausgelegten Rübenschnitteln 1288*.
- Eichengrün (A.), Protargol 133.
- Eichloff (R.), Technik der Milchprüfung [1047].
- Eidherr (E.), Der chemisch-technische Brennerleiter [692].
- Eiermann (K.), Disazoverbb. aus m-Phenylendiamin 674.
- Einhorn (A.), Reduktion d. Benzylamin-carbons. 1026.
- Einhorn (A.) u. Brantl (J.), o-Diäthylbenzylamin-carbons. 1027.
- Einhorn (A.) u. Lindenberg (E.), Carbonate d. Dioxibenzole 1020. 1021.
- Eissler (M.), The Metallurgy of Gold [158].
- Elektrizitätsgesellschaft Gelnhausen, Darst. plättchenförmigen Bronzepulvers 543*.
- Elektrizitätsgesellschaft Triberg, Traggerüst f. Sammlerelektroden 1180*.
- Elleau (L. A.) u. Ennis (W. D.), Spez. Wärme v. wasserfreiem, fl. Ammoniak 1094.
- Elliott (W. J.), Einw. v. Chlf. und Atzalkalien auf Dinitrobenzoes. 564. — Einw. v. Chlf. u. Alkalihydroxyden auf d. Nitrobenzoes. 987.
- Ellis (Ch. J.), Prüfung v. Golderzen etc. 1048.
- Elmore (J. O. S.), Darst. v. Röhren durch elektrolytische Metallnd. 1088*.
- Elsbach, Jodvasogenstreit 216.
- Embleton (D.), Pneumatisches Pochwerk 1183*.
- Emilewicz u. v. Kostanecki (St.), Synthese d. 8-Oxyflavons 1185.
- Emmerling (A.), Palmkernkuchen und -mehl 1241.
- Endemann (H.), Löslichkeit von Blei in Ammoniak 180.
- Engel (R.), Einw. v. Salpeters. auf Zinn 90.
- Engelmann (T. W.), Tafeln u. Tabellen zur Darst. der Ergebnisse spektroskopischer u. spektrophotometrischer Beobachtungen [158].
- Engler (C.), Zers. hochmolekularer KW-stoffe durch mäßige Hitze 191.
- Engler (C.) u. Grimm (J.), Direkte Abspaltung v. Kohlenoxyd 191.
- Engler (C.) u. Grüning (H.), Unters. d. Zersetzungsöle vom sogen. Crackingprozesse 191.
- Engler (C.) u. Jezioranski (L.), Zers. hochsiedender Mineralöle bei der Dest. u. durch Kochen am Rückfluskühler 191.
- Engler (C.) und Schneider (C.), Zersetzungsöle der Dest. schwerer Mineralöle unter Überdruck 191.
- Ennis (W. D.), siehe: Ellean (L. A.).
- Eppler (A.), siehe: Zschimmer (E.).
- Erbstein (C.), Verh. v. Methylglyoxim-carbonsäureester gg. Ammoniak 1102.
- Erdmann (E.), Malarin 856. 1062. — Ester u. Pseudoester d. Rhodinols 892.
- Erlenmeyer (E.), Bemerkungen über Examina [1047].
- Erlenmeyer jr. (E.), Rk. d. α -Amidos. u. d. Formel $R.CH(NH_2).COOH$ 204. — Umwandlung einer α -Ketons. in d. zugehörige α -Amidos. 879.
- Erlenmeyer jr. (E.) u. Halsey (J. T.), Synthese d. Tyrosins 374.
- Erlenmeyer sen. (E.), Umwandlung d. Butters. in Isobutters. 321.
- Errera (G.), Derivv. d. Glutakons. 29. — Kondensation von Cyanacetamid mit Chloroform 37.
- Escales (R.), siehe: Scholl (R.).
- Eschenbach (G.), siehe: Gabriel (S.).
- Étard (A.), Chlorophylle 1188.
- Étard (A.) u. Meker (G.), Ein krystallisiertes Hydrodicamphen 784.
- Euler (H.), Jodometrische Best. d. Molybdäns 849. — Innere Reibung elektrolyt. Fl. 976.
- Euler (W.), Konst. d. Isoprens 247. 1082.
- Euler, Pipettenfüllapp. 1257.
- Evans (W. P.), Bunsenbrenner 165.
- Evans (W. T.), s.: Shenstone (W. A.).
- Evers (F.), Prüfung v. Terpentinöl 865.
- Ewers (E.), siehe: Troeger (J.).
- Exley (J. H.), Acetylenzerzeuger 968*.
- Eyk, siehe: Van Eyk.
- Faber (C.), Aufsaugvorrichtung f. Diffuseurdeckel 592*.
- Faber (H.), Praktisches Filtriergestell 491.
- Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Darst. v. haltbaren Diazo- u. Polyazosalzen d. Naphtalindisulfoss. 228*.
- Fahrion (W.), Fettanalyse 1008. — Analyse d. Fette u. Harze 1207.
- Fairley (Th.), Wasch- u. Auslaugeapp. 428*.
- Falières (E.), Titrierung der Phosphoglycerate 861.
- Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Darst. beizenfärbender stickstoffhaltiger Farbstoffe der Naphtalinreihe 357*. — Darst. v. Oxamins. d. Benzinreihe 541*. — Darst. von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen d. Anthracenreihe 543*. — Darst. v. Chinizarin-grün-

- sulfos. 869*. — Darst. v. Codein 812*. — Darst. aromatischer Sulfinas. 818*. — Darst. v. wasserlös. Safraninazophenolen 814*. — Darst. v. Chinisarinhydrat 814*. — Darst. basischer Azofarbstoffe 815*. — Darst. von grünen, N-haltigen Farbstoffen d. Anthracenreihe 815*. — Darst. v. N-haltigen Leukofarbstoffen d. Anthracenreihe 815*. — Darst. von Saccharin 1224*. — Darst. von Codein 1224*. — Darst. neuer sekundärer Disazofarbstoffe aus α_1 -Naphthylamin- α_2 -monosulfos. 1254*. — Darst. v. blauen beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitranthrachinon 1255*. — Darst. v. Diamidoanthrarufindisulfosäure 1252*.
- Farbwerk Friedrichsfeld, P. Remy, Darst. v. Polyazofarbstoffen mittels m-Phenyl-, bzw. Toluylenoxaminsäure 858*.
- Farbwerk Mülheim vorm. Leonhardt & Co., Darst. v. Azofarbstoffen mit β_1 -Äthylamido- α_2 -naphthol- β_2 -sulfos. 816*. — Darst. v. Oxydationsprodd. d. Dinitrosostilbendisulfos. 1254*.
- Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Darst. einer Caseinquecksilberverb. 229*. — Färben v. Halbwolle 231*. — Darst. eines Gemenges v. Dicumphenidion 295*. — Haltbare Doppelverb. aromatischer Diazokörper 295*. — Darst. von Rhodamindialkylamiden 375*. — Darst. safraninartiger Farbstoffe 357*. — Darst. eines blauen Thiazin-farbstoffes 358*. — Darst. eines beizenfärbenden Farbstoffes durch Reduktion d. Dinitroanthrachrysondisulfos. 358*. — Darst. eines blauen Beizenfarbstoffes aus Dinitroanthrachrysondisulfos. 358*. — Darst. v. Anisolinsulfos. 543*. — Darst. v. Rhodamindialkylamiden 543*. — Darst. safraninartiger Farbstoffe 544*. — Darst. v. basischen Disazofarbstoffen aus Amidammoniumbasen 815*. — Darst. blauer Thiazin-farbstoffe 870*. — Weiss- und Bunttönen v. Nitranilinrot 871*. — Chlorieren v. Wolle 871*. — Gerbstoffantimonlacke 871*. — Darst. von α_1 - β_2 -Dinitronaphtalin (γ) 1224*. — Darst. eines Amidazofarbstoffes aus Amidonaphtol-sulfos. G 1253*. — Darst. blauer Farbstoffe der Diphenyl-o-tolylmethanreihe 1255*. — Darst. v. Amidazofarbstoffen aus β -Amidonaphtoldisulfos. 1256*. — Darst. v. Amidazofarbstoffen aus Amidonaphtol-sulfos. G 1256*. — Darst. alkali-, wolk- u. lichtechter Farbstoffe auf der Wollfaser 1287*. — Darst. eines rosafarbigem Azofarbstoffes auf d. Faser aus β -Naphthol und α_1 -Nitro- β_1 -naphthylamin 1287*.
- Farnsteiner (K.) und Karsch (W.), Kontrolle d. Butter 418.
- Farnsteiner (K.), Störungen bei Analysenwagen mit Schalen aus Bergkrystall 1242.
- Fasal (J.), siehe: Fränkel (A.).
- Fay (H.), siehe: Norris (J. F.).
- Feddersen (B. W.) und v. Oettingen (A. J.), Poggendorff's Handwörterbuch [693].
- Feder (O.), siehe: Kehrman (F.).
- Fedoroff (E. S.), Lehrbuch d. Krystallographie [757].
- v. Feilitzen (H.), Zus. d. Torfs 521.
- v. Feilitzen (H.) u. Tollens (B.), Gehalt des Torfes an Pentosanen 35. 444. — Gärungsvers. mit Torf 35. 444. — Angebliche Huminbildg. aus Zucker 36. 444.
- Feilman (M. E.), s.: Sudborough (J. J.).
- Feinberg, Diphtheriebacillus in d. Milch 396. 1142.
- Feist (F.), Strophantin und Strophantidin 946.
- Feit (W.), Gewinnung v. gold- u. silberreichem Blei 485*.
- Fels (J.), Die Viskosität d. Leimes 1312.
- Fenner (G.) und Tafel (J.), 2-Methylpyrrolidin 1228.
- Fenton (H. J. H.), Dihydroxyweinsäure 31. 558. — Malsanalytische Best. d. Natriums 688. 1037.
- Ferenczy (A.), β -Acetacetylpyridyl 250.
- Fernau (A.), Abnormale Jodzahlen von Schweinefetten 1005.
- Ferreira da Silva (A. J.), Olivenöle v. Douro 472.
- Feuerstein (W.) u. v. Kostanecki (St.), Synthese v. Flavonderiv. 1187.
- Ficquet (L.), siehe: Grimbert (L.).
- Fiebelkorn (M.), Beantit 686.
- Fikentscher (F.), Acetylenentwickler 1221*.
- Fileti (M.), Tavole di Analisi chimica qualitativa [158].
- Filsinger (F.), Anorganische Konservierungsmittel 853.
- Fink (E.), Einw. von CO auf Palladiumchlorid 775. — Siehe: Bistrzycki (A.).
- Fischer (E.), Hydurinphosphors. 52.
- Fischer (Em.), Darst. alkylierter Harnsa. 296*. — Tetramethylharnsa. 324. — Eine angebliche Synthese des Xanthins aus Cyanwasserstoff 327. — Synthese des Adenins 610. — Thiopurine 831. — Scheinbare intermolekulare Umwandlung in d. Puringruppe 932.
- Fischer (E.) u. Klemm (H.), 1-Methyl- u. 1,7-Dimethylharnsa. 325.
- Fischer (E.) u. Frank (F.), Neuer Abbau d. Theobromins 40.
- Fischer (E.) und Giebe (G.), Darst. d. Acetale 323. — Acetalbildg. bei o-substituierten aromatischen Aldehyden 337.

- Fischer (O.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Alkylpyridone u. -chinolone 1127.
- Fischer (O.) u. Hepp (E.), Beziehungen v. Safraninen, Isorosindulinen und Rosindulinen 718.
- Fischer (R.), Unters. v. *Mitchella repens* auf HCy 992.
- Fittig (R.), Umlagerungen bei d. ungesättigten SS. 451.
- Fittig (R.) u. Ginsberg (M.), Phenyl- α -oxycrotons. 453.
- Fittig (R.) u. Petkow (N.), Unters. der Phenyl- α -oxycrotons. 453.
- Fittig (R.) und Schaak (M. F.), α -Oxy-pentens. 454.
- Platau (J.) u. Labbé (H.), Derivv. des Geraniols u. Citronellols 463. — Portugalöl 1183. — Mandarinenöl 1138. — Zucker d. Orangenschalen 1238.
- Flavitzky (F.), Hydrattheorie d. Legg. 651.
- Fleischer (M.), Degener's Verf. zur Verarbeitung städtischer Spüljauche 398.
- Flemming (J. A.), siehe: Dewar (J.).
- Flesch (E.), Eine neue Synthese des Phloroglucins 666.
- Fletscher (T.), Tropfsicherer Bunsenbrenner 970.
- Fleurent (E.), Manuel d'Analyse chimique [290].
- Florence (A.), Best. des Sauerstoffs im W. 474.
- Floresco (N.), siehe: Dastre (A.).
- Fock (A.), Krystallformen von Campherderivaten 383. 384. 385. — Dissociation in gemischten Salzlagg. 653. — Molekulargewichtsbest. fester Körper 1013.
- Foerster (F.), siehe: Bischoff (H.).
- Foerster (F.) u. Meves (W.), Darst. v. Jodoform auf elektrolytischem Wege 31.
- Förster (K.), Nährwert des Rindfleisches 1145.
- Foerster (O.), Best. von Perchlorat in Chilesalpeter 1308.
- Fogliano (E.), Einw. d. β -Ketonsäureester auf p-Phenetidin 501.
- Follières (M. C.), Glycerophosphate des Chinins 782.
- Folin (O.), Vereinfachung der Hopkins'schen Methode zur Best. der Harns. im Harn 351.
- Fonces-Diacon, Ausscheidung d. Guajakols aus dem Harn 901. — Reaktion d. Kresot- u. Guajakolsorten 903.
- de Forcand, Aldehydammoniak 498.
- Forster (A.), Färben v. Flussläufen 853.
- Forster (M. O.), Isomere Bornylamine 1172.
- Forestier (H.), Analyse der Mennige 798.
- Formánek (J.), Best. des Zuckers auf elektrolytischem Wege 1243.
- Fortey (E. C.), Hexamethylen und seine Derivv. 1294.
- Fourchotte (M. Ch. A.), Wasserzuflußregelung für Acetylenentwickler 487*.
- Fourneaux (E.), siehe: Noelting (E.).
- Fränkel (A.) u. Fasal (J.), Beschwerden d. Seide 810.
- Fraenkel (C.), Salpeterpilz 683.
- Fram (J.), Best. d. Kalks 796.
- Franchimont (A. P. N.), siehe: Umbgrove (H.).
- Franck (L.), Diamanten d. Eisens u. des Stahls 235. — Aluminium als Reduktionsmittel 1014.
- François (M.), Nichtexistenz d. intermediären Quecksilberjodids 85. — Farbe d. amorphen Quecksilberjodürs 286.
- Frank (A.), siehe: Caro (N.).
- Frank (E.), Färben in einem stark sauren Bade aus Naphthylaminderivv. 231*.
- Frank (F.), siehe Fischer (E.).
- Frank (O.), Gewinnung v. Zink u. Alkalien 1182*.
- Franke (E.), Maschine zum Füllen von Akkumulatorenplatten 1087*. — Best. d. d. Schwefels im Eisen 1807.
- Franke (E.), siehe: Pfeiffer (Th.).
- Franke (M.), siehe: Stoermer (R.).
- Frankland (P.) und Mac Crae (J.), Drehungsvermögen v. Diäthylmonobenzo-yl- u. monotohyltartrat 929.
- Frankland (P.) u. Patterson (Th. S.), Einfl. d. Mono-, Di- u. Trichloracetylgruppen auf d. Drehungsvermögen von Methyl- u. Äthylglyceraten u. Tartraten 698. 977.
- Frankland (P.) u. Turnbull (A.), Dreh. d. Äthyl- u. Methyl-dimonochloracetyl-tartrate 698. 977.
- Frazer (J. C.), siehe: Kastle (J. H.).
- Frazer (J. C. W.), s.: Kastle (J. H.).
- Freer (P. C.) u. Lachman (A.), Einw. v. Natrium auf Methylpropylketon und Acetophenon 202.
- Freer (P. C.) und Sherman jr. (P. L.), Formamid 927.
- Fresenius (W.), Analyse d. Süßweine 1810.
- Fresenius (H.) u. Bayerlein (H.), Best. d. Cr in Cr-Fe-Legierungen 797.
- Fresenius (W.), Beurteilung d. Süd- u. Süßweine 284.
- Freund (E.), Nachw. v. Pepton im Harne 637.
- von Freudenreich (Ed.), Erreger der Reifung der Emmenthaler Käse 952. 1033. 1034. — Labfermente 1201.
- v. Freudenreich (E.) u. Jensen (O.), Einfl. d. Naturlabes auf d. Reifung des Emmenthaler Käses 73.
- Frey, Künstl. Marmor 486*.
- Freytag (F.), Best. des Perchlorats im Salpeter 1203.
- Friedrich (L.), siehe: Dutoit (P.).
- Friedel (G.), Das W. d. Zeolithe 1116.

- Friedrich (L.), s.: Guye (Ph. A.).
 Friedländer (P.), s.: Blumenfeld (S.).
 Friedländer (S.), Einleitung in d. Photochemie [912].
 Friedrichs (F.), Thermoregulator 8.
 Fries (A.), siehe: Knoevenagel (E.).
 Friese-Greene (W.), Photographische Kopie auf endlosem Papier 1288*.
 Friesche Allgemeine Acetylen Maatschappij „de Faam“, Acetylenentwickler 696*.
 Frischmuth (M.), Gummi aus Ammoniacum 86.
 Fritsche (J.), Waschmaschine f. Rüben, Kartoffeln etc. 1222*.
 Fritze (R.), Poröse Drainröhren 694*.
 Fritzmann (E.), Erkennung v. Salpeters. in d. Milch durch Formaldehyd 218.
 Fritzsche (P.), Einw. v. Schwefels. auf Kohlengase 18. — Unters. v. Feuerungsanlagen 153. — Gewinnung von Äthylschwefelsäure aus Koksofengas 497. — Rauchdichtebest. 791.
 Fritzsche (R.), siehe: Auwers (K.).
 Frobenius (W.), siehe: Claus (A.).
 Froidevaux (J.), Best. d. Fettgehaltes in sehr mit W. verd. Milch 225. — Nachw. von Farbstoffzusätzen zur Milch, insbesondere v. Orleans 1068.
 Früh (J.), Gasausströmungen im Rheintal oberhalb d. Bodensees 412.
 Frum Nachf. (S.), Behandlung von Fll. mittels Elektrizität 359*.
 Frye (C.), siehe: Collie (J. N.).
 Fuchs (A.), siehe: Jean.
 Fuchs (C. W. C.), Anleitung zum Best. d. Mineralien [1047].
 Fuchs (G.), Darst. v. p-Acetamidphenoxylacetamid aus p-Nitrophenoxylacids. 1252*. — Darst. v. p-Acetamidphenoxylacetamidchloral 1252*.
 Fuchs (M. F. X.), Primärelement mit filterartigem Behälter 159*.
 Fuchs (P.), Eine mit großer Oberfläche wirkende Gaswasch- u. Trockenflasche 425. — Normalprozentaräometer 762. — Pyknometer 1289.
 Füllner (F.), Holzschliff 987*.
 v. Fürth (O.), Brenskatechinähnliche Substanz in d. Nebennieren 66.
 Funck (E.), Schnellfilter 969.
 Fynn (E.), s.: Bistrzycki (A.).
 Gaber (A.), Fabrikation v. Rum, Arrak, Cognak [1047].
 Gabriel (S.) u. Eschenbach (G.), Darstellungsweise d. Phtalazine 336. — o-Dinitrocyandibenzyl 340.
 Gadamer (J.), Sinapins. 500. — Ursprung d. Allylsenföles aus d. Wurzel v. Cochlearia Armoracia 512.
 Gärtner (A.), Salpeterpilz 692. 749.
 Gallinek (A.) u. Courant (E.), Darst. v. Dijodsalicylsäureestern 227*.
 Gallivan (F. B.), s. Jackson (L. L.).
 Gans (L.), Leichtes Campheröl als Petroleumzusatz 289.
 Garçon (J.), La Pratique du Teinturier [290].
 Gardeur (A.), Zur Geschichte d. Friedel-Craft'schen Rk. 438.
 Gardner (J. A.) u. Cockburn (G. B.), Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Fenchon 109. — Terpene 575. 1112.
 Garrett (F. C.) u. Harden (A.), Elementary Course of pract. org. Chem. [912].
 Garrigues (W. E.), Metalllegierungen 416.
 Gartenmeister, Destillationsaufsätze 1049.
 Gatti (G.), Locithingehalt d. Grawitz'schen Nierenstrumen 685.
 Gautier (A.), Synthese d. Xanthins 831. 886. — Best. v. CO 960. — Wirk. von Reagenzien auf CO 961. — Best. v. CO in Luft 999.
 Gautrelet, Hydrargol, ein neues Antisepticum 519.
 Gawalowski (A.), Trocknende Öle, Firnisse u. Degrasfette 868. — Creolin 934. — Leberthranprüfung 1205. 1312.
 Gawrilenko (A. P.), Mechanische Technologie u. Metallurgie [757].
 Gebauer (F.), Bänchapp. f. Gewebe 1256*.
 Geerligs (H. C. P.), Ist Methylalkohol ein normaler Bestandteil in Rum und Arak? 642. 643. — Verunreinigt. Kupfersulfat 709. — Invasion v. Zucker durch neutrale Salze 711. — Einw. von neutralen Salzen auf Glucose 712.
 Gehe & Co., Coccaïnum hydrochloricam 1062.
 Geigy (J. R.) & Co., Darst. v. Farbstoffen d. Malachitgrünreihe mittels o-Chlorbenzaldehyd 296*. — Darst. alkali-echter blaugrüner Farbstoffe d. Malachitgrünreihe 358*.
 Geisler (J. F.), Nachw. einer für d. künstl. Färbung von Fetten etc. angewandten Azofarbstoffe 753.
 Geissler (K.), Der erste Chemieunterricht [692].
 Geitel (A. C.), Zers. d. Triglyceride durch verd. Säuren 1017.
 Gentil (L.), Zeolithvork. vom Cap Djinet 524.
 George siehe: Monterde.
 Georgevics (G. v.), Lehrb. d. chem. Technologie der Gespinnstfasern [912].
 Geppert (J.), Gasanalyse u. Blutanspumpung 414.
 Gérard (E.), Chem. Unters. des Speichels 685. — Cholesterine der niederen Pflanzen 949.
 Gerber, Die ätherischen Öle u. natürl. u. künstl. Riechstoffe 121.

- Gerber (C.), Bildg. v. öligen Reservestoffen in d. Samen u. Früchten 62.
- Gerber (N.) u. Craandijk (M. M.), Best. v. Fett in Rahm, Butter u. Käse 594. — Acidbutyrometrie 1244.
- Geret (L.) u. Hahn (M.), Nachw. des im Hefepresssaft enthaltenen proteolytischen Enzyms 680.
- Gerland (B. W.), Neue hydrostatische Wage 761.
- Gernhardt (W.), Befestigung substant. Azofarbstoffe 871*.
- Geroch (J. E.), Zur Frage d. Fehling'schen Lsg. 146.
- Geschwind (L.), Unters. d. Beize v. Rouil 585.
- Gesellschaft für Acetylen-Gaslicht Basel, Entwicklung v. Acetylen 696*.
- Gesellschaft f. Chemische Industrie, Darst. von Hydrazonnaphtolsulfosäuren 296*.
- Gefeler'sche Erben (E.), Einrichtung zur Behandlung v. Fasergebildeten unter Anschluss v. Luft 589*.
- Giebe (G.), siehe: Fischer (Em.).
- Gigli (T.), Knallgas 434. — Rk. d. Harns. 1228.
- Gilbault (H.), Kompressibilität d. Salzlsg. 83.
- Gildemeister (E.), s.: Bertram (J.).
- Gildemeister (E.) u. Stephan (K.), Atherische Öle 518.
- Gill (A. C.), s.: Dennis (L. M.).
- Gill (A. H.), Handbook of Oil Analysis [912].
- Gillmeister (A.), Aromatische Wismutverbb. 126.
- Gin u. Leleux, Dissociation d. Barium-u. Mangancarbide 879.
- Ginsberg (M.), siehe: Fittig (R.).
- Ginsburg (S. A.), Chem.-sanitäre Unters. der Milch [757].
- Giongo (C.), Note di Analisi chimica qualitativa minerale [757].
- Giran (H.), Verbindung von P_2O_5 mit Benzol 780.
- Girard (A.), Kohlen. im Harn 1139. — Best. d. Gesamtkohlenstoffes in Gusseisen u. Stahl 632. 684. — Auffangen v. Fl. zu analytischen Zwecken 1309.
- Gladding (Th. S.), Best. d. Bors. 1064.
- Glaesner (M.) u. (G.) u. d'Huart (E.), Weichmachen harter W. mittels Alkaliöleaten 298*.
- Glaser (C.), Natriumperoxyd in d. quantitativen Analyse 752.
- Glaser (K.), Saures Thoriumoxalat 770.
- Glaser (L.), Elektrolytische Zers. wss. Lsg. 546. 878. 874. 975.
- Glassmachers (G.), Schulwandtafel 859*.
- Glenn (W.), Probenahme v. Erzen 1001.
- Glücksmann (C.), Antidota der arsenig. S. 953.
- Gnedin (A.), Allylmethyltertiärbutylcarbinol 710.
- Gnehm (R.) u. Benda (L.), Tartrazine 458.
- Gnehm (R.) u. Schüle (R.), 2,5-Dichlorbenzaldehyd 562.
- Gockel (A.), Kalomelelektrode 298.
- Godfrey (H. W.), Linoleumdeckmasse 967*.
- Godlewski (E.), Alkoholbildg. bei intramolekularer Atmung höherer Pflanzen 65. — Eiweißbildg. aus Nitraten in den Pflanzen 260.
- Göckel (H.), siehe: Trillich (H.).
- Goeltz (O.), Papierprüfung 964. 1041.
- Göttig (Ch.), Explosive Zers. von mit Sauerstoffpendern vermischten Nitroverbb. 588.
- Goldmann (F.), Wrkg. d. Salophens 267.
- Goldschmidt (H.) u. Van Maarseveen (G.), Beziehung zwischen Lösungswärme, Löslichkeit u. Dissoziationsgrad 654.
- Goldschmidt (Th.), Darst. v. Metallen oder Metalloiden 1188*.
- Goldschmidt (V.), Verknüpfung d. Kryptallpartikel 77. — Glastafel für Lötrohrproben 137.
- Goldsmith (L.), s.: Mabery (Ch. F.).
- Goldstein (K.), s.: Wislicenus (W.).
- Goltstein (E.), Verhütung d. Beschädigung v. Gefäßen beim Gefrieren 291*.
- Gomberg (M.), Isonitramin- u. Nitroisobutters. 658.
- Gonnermann (M.), Dunkelfärbung der Rübensäfte 1246.
- Gooch (F. A.) u. Austin (M.), Best. d. Mangans als Sulfat u. als Oxyd 1150. — Oxydation des beim Chloratprozesses niedergeschlagenen Mangans 1205.
- Goose (F.), Beziehungen d. Benzolderiv. zu d. Verbb. d. Fettreihe [693].
- Gorbunow (Th.), s.: Kondakov (J.).
- v. Gorski (S.), s.: v. Lasscsynski (S.).
- Goske (A.), Neues Asbestfilterrohr 427.
- Goutal, malsanal. Best. des Ni 797.
- Graebe (C.) u. Trümpy (F.), Phtalons. 840. — Homophtals. 842.
- Graetz (L.), Elektrizität u. ihre Anw. [1120].
- Graf (L.), Beziehungen zwischen d. Caffeingehalt u. d. Güte d. Thees 581.
- Graftian (J.), s.: Petermann (A.).
- de Gramont (A.), Dissoziationspektren d. geschmolzenen Salze: Metalloide: Chlor, Brom, Jod 4. — Dissoziationspektren geschmolzener Salze: Schwefel 549. — Dissoziationspektren geschm. Salze: Phosphor 549. — Dissoziationspektren v. festen Phosphorverbb. 550. — Spektralanalyse nicht leitender Verbb. 1154.
- Grandjean (A.), Filtermasse 1180*.
- Granger (A.), Metallphosphide 1262.
- Grassi-Cristaldi (G.), Neue Bildungsweise v. Trioxymethylen 372.

- Gray (A.) u. Dobbie (J. J.), Elektr. Eigenschaften u. chem. Zus. von Glas 979.
- Green (A. G.) u. Wahl (A. R.), Oxydation v. p-Nitrotoluolsulfos. 328.
- Gréhant (N.), In welchen Grenzen wird Kohlenoxyd durch d. Blut eines lebenden Säugetieres absorbiert? 67.
- Greiner (W.), Heizvorrichtung für Vakuum-Kochapp. 360*.
- Greshoff (M.), Neue Analyse d. W. d. heiligen Quelle in Mekka 187.
- Grignard (V.), s.: Barbier (Ph.).
- Grimaux (E.), Derivv. des Cinchonins 782.
- Derivv. des Tetramethyldiamidobenzophenons 1105.
- Grimbert (L.) u. Ficquet (L.), Ein neues Ferment d. Tartrate 682.
- Grimm (J.), s.: Engler (C.).
- Grosch, Krystallformen der isomeren α -Hemipinmethylesters. 213.
- Grosse (O.), Schornsteinniederschläge in Glasfabriken [587].
- Grosse (R. A.), Glasgefäße mit Asbestbekleidung 1050.
- Grossheim (J.), s.: Michaelis (A.).
- Grossmann (J.), Prüfung v. Indigo durch Permanganat 477.
- Grossmann (R.), siehe: König (J.).
- Grothe (W.), siehe: Troeger (J.).
- Grüger (H.), siehe: Werner (A.).
- Grüning (H.), siehe: Engler (C.).
- Grüss (J.), Rohrzuckerbildung aus Dextrose in der Zelle 786. 1238. — Zucker- und Stärkebildung in Gerste u. Mais 785.
- Grützner (B.), Salze d. phosphorigen Säure 708.
- Grundy (G. H.) u. Lingard (G. A.), Bedrucken ebener Flächen v. keramischen Erzeugnissen mittels Lichtdruckplatten 486*.
- Guareschi (J.), Nozioni di Analisi chimica e cenni sull' Analisi delle Acque [587].
- Gucci (P.), Propylphthalid 1107.
- Günther (F.), Ammoniakprobe d. Cocaïnnum hydrochloricum 350.
- Günther (H.), Kontinuierliche Brennöfen 694*.
- Günther (T.), Eine bei Wippenbach entspringende Mineralwasserquelle 410.
- Guerlain siehe: Dupont (J.).
- Guérin (G.), Ggw. eines Alkaloids in natürl. Weinen 1039.
- Guichard (G.), Reduktion v. Molybdänsäureanhydrid 90.
- Guillaume (Ch. E.), Nickel 1016. 1266.
- Guillemare (A.), Phylloxyana. u. Phyllocyanate 622.
- Guldberg (C. M.), Molekylets Volum [757].
- Gulewitsch (W.), Cholin 893. — Vergiftung mit Arsenwasserstoff 897.
- Gullich (J.), Glasieren v. keramischen u. Metallgegenständen 294*.
- Guntz, Darst. d. metallischen Lithiums 600.
- Guozdenovic, Dalmatinisches Olivenöl 471.
- Gussone (L. V.), Darst. v. Glanz auf Bügelwäse 231*.
- Gutensohn (A.), Brennen v. goldhaltigen Quarzen 482*.
- Gutmann (S.), Nichtvereinigung von trockenem Chlorwasserstoff u. Ammoniak 495.
- Guye (Ph. A.) u. Aston (E.), Einfl. der Temperatur auf d. Drehungsvermögen v. Fl. 4.
- Guye (Ph. A.) u. Friederich (L.), Best. der Zähigkeitskoeffizienten 915.
- Guyer (R. G.), Jodzähl v. Bienenwachs 639.
- Guyot (A.), Synthesen mittels d. Phthalyltetrachlorids 209. 211.
- Guyot (A.), siehe: Haller (A.).
- Haber (F.), Galvanisch gefälltes Fe 958.
- Haber (L.), Seltene Erden 657.
- Hachenburg & Co., Getrocknete Pflanzen transparent zu machen 1181*.
- Hadfield (R. A.), Kohlenstoffhaltige Legierung v. Eisen, Mangan u. Nickel 484*.
- Haefcke (H.), Beseitigung v. Fleischabfällen etc. 128.
- Haefelin (H.), Nachw. v. Bora. in Fleisch u. Wurst 1065.
- Haessig (A.), p-Toluolsulfins. 47.
- Haensel (H.), Atherische Öle 513.
- Haga (T.), siehe: Harris (C.).
- Hagemann (O.), Wirksamkeit verschiedener artiger Eiweißkörper auf d. Fleischansatz bei Schweinen 76.
- Hahn (E. T.), Aceton als Lösungsmittel für Harze 519.
- Hahn (M.), Das proteolytische Enzym d. Hefepresssaftes 680. — S. Geret (L.).
- Haldane (J.), Wrkg. d. Nachschwaden 1189. — Wrkg. der in d. Nachschwaden vorhandenen Gasarten auf d. menschlichen Organismus u. auf d. Lichtflamme 1239.
- Halenke (A.), Wassergehalt d. Butter 400.
- Hall (L.) u. Collie (J. N.), Darst. von Nitro-u. Amidooxylutiden 848. — Nitro-u. Amidooxylutidine 1124.
- Hall (V. J.), Zinkhydroxyd 311.
- Haller (A.) u. Guyot (A.), Phthalgrün 330. — Dimethylamidodisthylamido-o-benzoyl-u. o-benzylbenzoes. 1295.
- Haller (K.) u. v. Kostanecki (St.), 3,4-Dioxy-cinnamylidencamaranon 247.
- Halsey (F. A.) u. Savage (W. Ch.), Ranchloses Pulver 1222*.
- Halsey (J. T.), s.: Erlenmeyer jr. (E.).
- Halske, siehe: Siemens.
- Hamburger (H. J.), Best. d. Alkali in serösen Fl. 1065. — Rote u. weisse Blutkörperchen 1139.
- Hamel s.: Van Hamel.

- Hammarsten (O.), Eine neue Gruppe gepaarter Gallensä. 623.
 Hammerschmidt (E.), Konservierung v. Meerzwiebeln 646*.
 Hammerschmidt (R.) u. Hess (J.), Gewinnung von O. u. H. auf elektr. Wege 805.
 Hampe (W.), Mineralfarben, welche neben Zinkoxyd ein anderes Metalloxyd enthalten 1288*.
 Hanausek (T. F.), Fälschung d. Piments 1068.
 Hansen (E. Ch.), Variation d. Bierhefen u. anderer Saccharomyceten 745.
 Hanssen (C. J. T.), Das genaue Gew. von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff 307.
 Hantzsch (A.), Nitramine u. Isonitramine 672. — Diazoniumhydrat 890.
 Hantzsch (A.) u. v. Hornbostel (E.), Isomerie d. Anile u. Hydrasone 339.
 Hantzsch (A.) u. Sauer (A.), Isonitramine u. deren Spaltung in untersalp. petrige Säure 241.
 Hantzsch (A.) u. Schmiedel (M.), Diazoeyanide u. die Rk. v. Diazokörpern mit Benzolsulfins. 1175.
 Harbeck (F.) u. Lunge (G.), Einw. v. Kohlenoxyd auf Platin u. Palladium 437.
 Harbeck (E.) u. Lunge (G.), Best. d. Kohlenstoffs in Eisen 475. — Quantitative Scheidung v. Äthylen u. Benzoldampf 479.
 Harden (A.), s.: Garret (F. C.).
 Harm (F.), Reinigung v. Zuckersäften 759*.
 Harmens s.: Van Hamel Roos.
 Harnack (E.), Die nach Tannin- u. Gallussäurefütterung im Harn ausgeschiedenen Substanzen 68. — Die Hauptthatsachen d. Chemie [290]. — Jodospongion 894.
 Harold (J. F. X.), Siliciumtetrachloride 552.
 Harries (C.), Aufspaltung d. Sylvans zum Aldehyd d. Lävulins., Pentanonol 448. — Euphtalmin 1124.
 Harries (C.), siehe: Pauly (H.).
 Harries (C.) u. Haga (T.), Methylierung d. Hydrazinhydrats 461. — Diaminopentane 926.
 Harries (C.) u. Jablonsky (L.), β -Nitrosoketone 931.
 Harries (C.) u. Lehmann (F.), Einw. v. Hydroxylamin auf Phoron 33.
 Harris (H. B.), Best. von Co 905.
 Hartleb (R.), siehe: Stutzer (A.).
 Hartleb (R.) u. Stutzer (A.), Nitrosobakterium mit neuen Wuchsformen 268.
 Hartley (W. N.) und Dobbie, Absorptionsbanden im Spektrum d. Benzols 766. — Ultraviolette Absorptionsspektren 766.
 Hartwich (C.), Gummi v. Angra Pequena 932.
 Harz (C. O.), Jodstärke 1018.
 Haselhoff (E.), Best. d. Senföles 1870. — Siehe: König (J.).
- Hasselmann (F.) u. Sonnemann (A.), Imprägnierung v. Holz u. Torf 1222*.
 Havens (F. S.), Trennung v. Aluminium u. Beryllium durch Salzs. 476.
 Haworth (E. W.) u. Perkin jun. (W. H.), Kondens. von Formaldehyd mit Malonsäureester 829.
 Head, Elektrolytische Probe für Kupfer 1066.
 Headden (W. P.), Auf d. Herd eines alten Zinnofens in Truro Cornwall gefundene Prodd. 802.
 Hebebrand (A.), Mikroskopische Unters. v. Nahrungs- und Futtermitteln 138. — Best. d. Phosphors, durch Titration 1308.
 Heberlein (F.), s.: Huntington (Th.).
 Hébert (A.), Ggw. v. Cyanwasserstoff in verschiedenen Pflanzen 1138.
 Hedin (S. G.), Blutkörperchen 896.
 Heerbrandt (G.), Metalltuch f. Papiermaschinen 359*.
 Heermann (P.), Färbereichem. Unterss. [692].
 Hefelmann (R.), Organische Konservierungsmittel 854. — Nachw. des Arsens in Teerfarbstoffen 1308.
 Heffter (A.), Pellote 741.
 Heffter (W.), siehe: Lange (A.).
 Heilbronner (M.), Einw. v. Formaldehyd auf Bromsilbergelatine 289.
 Heim (C.), Vork. v. Furfural im Biere 1082.
 Heinemann (A.), Gefäß f. obergäriges Bier 696*.
 Heinke (C.), Hauptbegriffe d. Gleich- u. Wechselstromtechnik [912].
 Hell (G.), Pharmazeutisch-technisches Manuale [912].
 Heller (J. M.), siehe: Lusk (G.).
 Helm (G.), Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwicklung [1120].
 Helwig (W.), siehe: Kehrman (F.).
 Hemmann (F.), Vorrichtung zur Abdichtung d. Filtertücher in Filterpressen 423*.
 Hemmelmann (H.), Absorptionsfläschchen für Spektralanalyse 1068.
 Hemmes (H.), Mikrochem. Gasanalyse 415.
 Hempel (W.), Neue Methode zur Aufschliessung für d. qualitative chem. Analyse 221. — Anw. des metallischen Natriums, Magnesiums u. Aluminiums in d. qualitativen Analyse 529.
 Hempel (W.) u. Kahl (L.), Analyse des Acetylengases 528.
 v. Hemptinne (A.), Zers. durch elektr. Schwingungen 818.
 Henderson (W. C.), Kryolith 525.
 Henneberg (W.), Unterss. über Essigbakterien 747.
 Henrici (H.), Bakterienflora d. Käses 790.
 Henriques (R.), Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für fette Öle 1003. — Partielle Verseifung v. Ölen u. Fetten 1074.

- Henrivaux (J.), Le Verre et le Crystal [692].
- Henry (L.), Aliphatische Nitroverbb. 192. 926. — Cyanobutylalkohole 984.
- Henry (T. A.), siehe: Dunstan (W. R.).
- Hensel (J.), Brot aus Steinen [912].
- Hentschel (W.), Zweckmäßige Gewinnung v. Chlorstickstoff 12. — Einw. v. Chlorstickstoff auf Anilin, Methyl- und Dimethylanilin 13. — Das Endprod. d. Einw. v. Chlorstickstoff auf Dimethylanilin 718. — Synthese von Diphenylhydantoin 945. — Heumann'sche Indigosynthese 1031.
- Hensi (A.), Pichen v. Fässern 872*.
- Hepp (E.), siehe: Fischer (O.).
- Herbig (W.), Best. der Verseifungszahl 859. 1038.
- Hérissay (H.), Drehungsvermögen des Cocainchlorhydrats 512.
- Herles (F.), Pipettenpyknometer 958.
- Herring (W. R.), Darst. v. Ölgas 487*.
- Herting (O.), Schnelle Phosphorbest. 219.
- Herz (W.), siehe: Ladenburg (A.).
- Hersig (J.), Morin u. Konst. v. Flavon- u. Flavonolderivv. 675.
- Herzig (J.) u. Schiff (F.), Bestandteile d. Guajakharzes 679.
- Hess (J.), siehe: Hammerschmidt (R.).
- Hesse (J.), Abkömmlinge des Brenzkatechins 1103. — Siehe: Kernal (J.).
- Hesse (O.), Hydrocinchonin 738. — Flechtenstoffe 1137. — Flechten u. ihre charakteristischen Bestandteile 1301.
- Heubner (O.), siehe: Rubner (M.).
- Heusler (F.), Zus. d. schottischen Schiefer-teeröle 190.
- Hewes (H. F.), Analyse d. Mageninhaltes 468. 803.
- Hewitt (J. T.) u. Dixon (F.), Kondensation v. Chloralhydrat mit Orcin 1294.
- Hewitt (J. T.) u. Pope (F. G.), Derivv. v. Bromtolylhydrazin 570. 989.
- Heydweiller (A.), Schmelzpunkterhöhung durch Druck 1011.
- Heye (F. C. Th.) u. Konsolidierte Solinger Braunkohlenwerke, Darstellung kleinstückiger Briketts 294*.
- Heyer (L.), Darst. v. Verblendern durch Engobieren 694*.
- Heyneman (N.), siehe: Zuntz (N.).
- Hielscher (R.), α -Methylpyrrolin, N-Methyl- α -methylpyrrolin u. N-Methyl- α -methylpyrrolidin 713.
- Hiepe, siehe: Schmitt.
- Hilger u. Juckenack, Veränderungen d. Kaffees beim Rösten 1144.
- Hilger (A.), siehe: v. Buchka (K.).
- Hill (A.), siehe: Caven (R. M.).
- Hill (H. B.) und Sawyer (H. E.), Umwandlung d. Methylbrenzschleims. 938.
- Hiller (A.), Alkarnose 129.
- Hiltner (L.), siehe: Nobbe (F.).
- Hinsberg (O.), Benzolsulfin. als Reagens 128.
- Hinsberg (O.) u. Simkoff (A.), Synthese v. Naphthindolderivv. 753.
- Hintz (E.), Augenblicklicher Stand d. Beurteilung d. Trink- und Nutzw. 751. — Unters. d. Glühkörper 796.
- Hintz (E.) u. Weber (F.), Trennung d. Thorerde v. Ceroyd 144.
- Hintze (C.), Handbuch der Mineralogie [692].
- Hinzelmann (M.), Ein zum Bronzedruck geeigneter Firnis 1288*.
- Hiortdahl (T.), Om Hydrasinetts Sulfat og Alum, samt omdets bestemmelser ved overmangansur Kali [757].
- Hirschsohn (E.), Prüfung v. Perubalsam 1068.
- Hirzel, Absorptionsapp. 1066*.
- Hitchcock (F. R. M.), Reduktion v. Metalloxyden bei hohen Temperaturen 890.
- Hittorf (W.), Elektromotorisches Verh. des Cr 920. — Das elektromotorische Verh. d. Chroms 1162.
- Hock (K.), Darst. v. Kondensationsprod. aus Gerbes. und Hexamethylentetramin 541*.
- Höpfner (L.), Silberbeläge mit Metallen galvanisch zu überziehen 1087*.
- Hoffa (E.), siehe: Traube (W.).
- Hoffmann-La Roche (F.) & Co., Darst. v. Wismutoxydiodidpyrogallat 230*.
- Hofmann (A.), Mineralführung der Ergänge v. Střebzko bei Příbram 403.
- Hofmann (C.), Fabrikation d. Spiritosen-extrakte [1047].
- Hofmann (K. A.) u. Kohlschütter (V.), Unorgan. Hydroxylaminverbb. 1360.
- Hofmann (K. A.) u. Küspert (F.), Mal-analytische u. gasometrische Best. von Hydroxylamin u. Hydrasin 479.
- Hofmann (K. A.) u. Reinsch (S.), Tetraaminkobaltisulfite 1162.
- Hofmann (K. B.), Milchsäuregehalt des Harns 74.
- Hofmann Nachf., Darst. d. wirksamen Substanz d. Bronchialdrüsen 542*.
- Hofmeister (F.), Jodiertes Eiweiß 120.
- Hladík (J.), Eisengehalt d. Blutes 623.
- Hlawatsch (C.), Stolz u. Raspit 79. — Siehe: Osann (A.).
- Hoitsema (C.), Wes. Legg. v. 2 Salzen mit einem gleichnamigen Ion 304. — Cellulosenitrate 780. — Das Gleichgew. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ und das Studium d. Explosivstoffe 1158.
- Holärek (J.), Kontrolle d. Rauchgasanalyse 630.
- Holde (D.), Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für fette Öle 1003.
- Holdefleiss (P.), Gehalt d. rohen Stroh- und Spreuart an nicht eiweißartigen stickstoffhaltigen Stoffen 622.

- Holfert (J.), Thoms (H.), Mylius (E.) u. Jordan (K. F.) Schule d. Pharmazie [757].
- Hollemann (A. F.), Gegenseitige Umwandlung d. Rechtsweins., racemischen u. inaktiven Weins. 980.
- Hollemann (A. F.) u. Böeseken (J.), Darst. d. o-o-Dinitrotoluols 376.
- Hollomay (G. Th.), siehe: Longridge (C. C.).
- Hollrung (M.), Handbuch d. chemischen Mittel gegen Pflanzenkrankheiten [912]. — Kalidüngung 1246.
- Holtz (M.), Unterscheidung d. Holzteere 1068.
- Holz (M.), Fadenziehendes Brot 749.
- Holst (A.), Die Schule d. Elektrotechnikers [892].
- Hopfgartner (K.), Stromleitung in gemischten Legg. v. Elektrolyten 649.
- Hormann u. Morgenroth, Bakterienbefunde in d. Butter 900.
- v. Hornbostel (E.), s.: Hantzsch (A.).
- Hornung (V.), siehe: Troeger (J.).
- Horsky (B.), Darst. v. Körnerfutter aus Abfällen 758*.
- Horwitz & Saalfeld, Absperrvorrichtung für die Wasserzuleitung bei Acetylenentwicklern 487*.
- Houben, siehe: Bredt (J.).
- Hough (G. J.), Gebrauch v. Aluminium als Elektrode 1063.
- Howe (J. L.) und Campbell (E. D.), Ruthencyanide 554.
- Howitz (H.), siehe: Claus (A.).
- Hranička (H.), siehe: Andrlík (K.).
- d'Huart (E.), siehe: Glaesner (M. u. G.).
- Hucho, Milch einer Ziege während einer Laktation 471.
- Hudec (J.), siehe: Sixta (F.).
- Hübner, siehe: Brinck.
- Hübner (F.), Viehfutterdämpfer 359*.
- Hübner (M.), Chem. Vorgänge in der Natur [1047].
- Hülfsmeyer (Th.) u. Röhrig (P.), Klär- u. Filteranlage 1181*.
- Huggenberg (C.), Fett- u. Alkalibest. in Seifen u. Beurteilung d. Seifenfettas. auf Grund d. Refraktometers 756.
- Hugouenq (L.), Neue Weinverfälschung 1039.
- Huillard (A.), Trocknen dünnflüssiger Massen 159*.
- Humnitski (V.), s.: Bondzynski (St.).
- Huntington (Th.) und Heberlein (F.), Böstreaktionsverfahren f. Schwefelringe 648*.
- Ilhiney (P. C. M.), Widerstandsbest. von Elektrolyten 974.
- Illgen (H.), Flottenleitung 871*.
- Ilmer (R.), siehe: Michaelis (A.).
- Imaizumi (K.), Herdschmelzofen 484*.
- Imbert (H.), Einw. von Cyanamid auf Bromanil in Gg. v. Kali 714.
- Imbert (H.) u. Astruc (A.), Neutralisation d. Glycerinphosphors. 194. — Harnacidität 844.
- Imbert (H.) u. Belugou (G.), Neutralisationswärme d. Glycerinphosphorsäure 194.
- Imbert (H.) u. Pagès (J.), Volumbest. d. Glycerophosphate 1150.
- Imhoff (P.), siehe: Claus (A.).
- Ipsen (K.), Spektraler Blutnachw. 417.
- Istrati (C.), Nomenklatur d. org. Chemie 17.
- Itzig (H.), siehe: Rosenheim (A.).
- Itzig (Ph.), siehe: Buddëus (W.).
- Ivison (F.), Auswitterung v. Fässern 591*.
- Jablonsky (L.), siehe: Harries (C.).
- Jackson (L. L.) und Gallivan (F. B.), 3,4,5-Tribromanilin u. Deriv. des α -Tribrombenzols 989.
- Jacobi (A.), siehe: Buchner (E.).
- Jacobsen (E.), Chem.-technisches Repertorium [1047].
- Jacobson (P.), Nutzanzw. d. elektrischen Stromes für chem.-präparative Zwecke 1154.
- Jacobson (P.) u. Turnbull (A.), Reduktionsprodd. v. Azoverbb. 1266.
- Jäck (O.), siehe: Claus (A.).
- Jäger (W.), Umwandlung d. Zinksulfats beim Clarkelement 298.
- de Jager (L.), Rk. d. Harnes 637.
- Jahn (H.), Association od. Dissociation? 302.
- Jahoda (B.), App. zum Extrahieren 365.
- Jakobi (S.), Argonfrage 366.
- Jakowkin (A.), Abhängigkeit d. osmotischen Druckes v. d. Grölse d. Affinität d. gel. Körpers zum Lösungsmittel 876.
- James (M. M.), siehe: Kremers (E.).
- Janitz (L. C.), Rundofen mit Feuerungsrosten 1184*.
- Japp (F. R.) u. Tingle (A.), Ammoniak u. Phenylhydrazinderiv. d. α - β -Dibenzoylammoniums 100.
- Jara (A. F.), Milchsterilisierapp. 1220*.
- Jarry, Ammoniakalische Silberbromide 1096.
- Jaworowsky (A.), Nachw. v. Kobalt bei Ggw. v. Nickel 144.
- Jean u. Fuchs (A.), Imitierte Ledersachen 871*.
- Jean (F.), Aciditäts- u. Alkalitätsbest. in stark gefärbten Präparaten 585. — Unters. des Natriumsulfids 795. — Analyse der Pfannensteine 795. — Trennung u. Best. v. Pb, Cu u. As 859.
- Jeffers (E. H.), s.: Thorne (L. T.).
- Jellinghaus (Th.), Kondensator 1087*.
- Jenichen, siehe: v. Meyer (E.).

- Jensen (H.), Verhältnis d. dinitifizierenden Bakterien zu einigen Kohlenstoffverb. 268. 516.
- Jensen (Orla), Nährboden f. Milchsäurefermente 900. S.: Freudenreich (E.).
- Jervis (H.), Asbestverbrennungsöfen 426. — Laboratoriumsnotizen 956.
- Jezioranski (L.), siehe: Engler (C.).
- Joannis (L.), Existenz d. Cuprosulfats 180.
- Job (A.), Neue Verb. d. Metalle d. Certerde 496.
- Joecks (R.) u. (J.), Klebmasse für Pappdächer 1288*.
- Joergensen (A.), Die Reinhefe in der Weinbereitung 286. — Die Mikroorganismen d. Gärungsindustrie [757].
- Jörgensen (S. M.), Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen 773.
- Joffre (J.), Löslichkeit d. Tricalciumphosphats u. d. Apatits 1263.
- Johan-Olsen (O.), Die bei der Käsebereitung wirksamen Pilze 952.
- Johannsen (F.), siehe: Kunczell (F.).
- Johnson (H.), Hydrolyse v. Stärke durch SS. 1292.
- Jolles, Lilienfeld u. Co., Photograph. Papiere 872*.
- Jolles (A.), Best. d. Eisens im Blute mittels d. Fermentes 580. — Nucleohiston bei Pseudoleukämie 901. — Nachweis v. Br im Harn 960. — Nachweis des Pyramidons im Harn 963. — Nachweis v. Gallenfarbstoffen im Harn 1040.
- Jolles (A.) und Neurath (F.), Best. der Kiesels. im W. 1064.
- Jolles (M.) und Lilienfeld (L.), Darst. photographischer Papiere 760*.
- Jolly (L.), Organischer Phosphor 787.
- Jones (H. C.), The Freezing Point, Boiling Point and Conductivity Methods [693].
- Jones (H. C.) u. King (S. H.), Dissociation v. Elektrolyten 3.
- Jones (L. W.), Salze d. Nitroparaffine u. acetylierte Derivate des Hydroxylamins 564.
- Jones (R. H.), Asbestosand Asbestic [290].
- Jordan (K. F.), siehe: Holfert (J.).
- Jorissen (A.), Nachw. d. Formalins in Lebensmitteln 637.
- Jorissen (W. B.), B. d. Superoxyde des Benzoyls, Propionyls u. Acryls 330.
- Jorissen (W. P.), s.: Van Dijken (B.).
- Josten Soehne (W.), Viehfutterdämpfer 696*.
- Joulie (H.), Best. d. Acidität d. Harns 273.
- Joulin, siehe: Bordas (F.).
- Juckenack, siehe: Hilger.
- Judson (W.) und Walker (J. W.), Reduktion der Broms. 914.
- v. Jüptner (H.), Best. d. Heizwertes v. Brennmaterialien [693].
- Junghahn (A.), Darst. v. Tetrazinderiv. 728.
- Jurisch (K. W.), Einfl. d. Salzsäures in d. Ammoniaksofabrikation 154. — Ammoniaksofabrikation 155. — Abwässer der Ammoniaksofabriken 691. — Ätmatron 806. — Fabrikat. v. BaCl₂ u. Blau fixe 806. — Rohmaterialien der Glasfabrikation 806. — Ammoniaksofabrikation 1000. — Abwässer d. Ammoniaksofabrikation 1245.
- Käcer (K.), siehe: Reverdin (F.).
- Kaehne (R.), siehe: Michaelis (A.).
- Kaeppl (F.), Best. v. Mn u. Trennung des Fe v. Mn 962.
- Kahl (L.), Kondensationsprodd. v. Aldehyden mit Phenolen u. Phenolcarbons. 614.
- Kahl (L.), siehe: Hempel (W.). — Siehe: Möhlau (R.).
- Kalker Werkzeugmaschinenfabrik L. W. Breuer, Schumacher & Co., Schweißverfahren mit Hilfe des elektrischen Stromes 159*.
- Kalle & Co., Darst. v. Amidonaphtolsulfos. 227*. — Darst. v. Anhydro-p-amidobenzyl-, (bez. -m-toluy-) alkohol 541*. — Darst. v. Guajakol 542*. — Anhydro-p-amidobenzylalkohol 812*. — Darst. v. p-Dimethylamidobenzaldehydsulfos. 813*.
- Kaltwasser (O.), siehe: Doebner (O.).
- Karcz (M.), Wasserhaltg. Kalkhydrat 434.
- Karsch (W.), siehe: Farnsteiner (K.).
- Kassner (D.), siehe: Claus (A.).
- Kassner (G.), Auswaschen v. Bleisaccharat 360*. — Abscheidung v. Zuckerarten als Bleisaccharate 591*. — Gewinnung von Sauerstoff 1211.
- Kast (F.), Chromleder 965.
- Kastle (J. H.) u. Beatty (W. A.), Einfl. d. Lichtes auf d. Verb. v. Wasserstoff u. Brom bei hohen Temperaturen 701.
- Kastle (J. H.), Fraser (J. C. W.) und Sullivan (G.), Phosphatischer Hornfels 903.
- Kastle (J. H.), Murrill (P.) u. Fraser (J. C.), Zers. d. Sulfonester durch W., SS. u. Salze 329.
- Kasuya (M.), siehe: Muraoka (H.).
- Katz (J.), Best. d. Alkaloide in Tinkturen 1244.
- Kauffmann (H.), Elektrolytische Reduktion v. Aldehyden u. Ketonen 1232.
- Kayser (R.), Hygienische Beurteilung d. Trinkw. 127. — Wassergehalt stärke-mehlhaltiger Wurstwaren 1147.
- Keblar (L. F.), Prüfung des Walrats 225.
- Kehrmann (F.), Platzwechsel d. orthochinoiden Doppelbindungen in d. Azoniumkörpern 1273.
- Kehrmann (F.) u. Feder (O.), D. fünfte Isomere d. Rosindulins 56.

- Kehrmann (F.) u. Helwig (W.), Salze d. Phenylisonaphtophenazoniums 54.
- Kehrmann (F.) u. Schaposchnikoff (W.), Salze d. Phenylphenazoniums u. Phenylaphtophenazoniums 53.
- Kehrmann (F.) u. Wetter (A.), Apocynin u. Azoniumverb. aus Toluensafranin 1271.
- Kelbetz (L.), Darst. v. Sprengstoffen aus Ammoniaksalpeter u. Seifen 360*.
- Keller (A.), Ammoniaksalze im Organismus d. magenkranken Säuglings 901.
- Keller (A.), siehe: Czerny (A.).
- Keller (C. C.), Ausführung d. Digitoninrk. 222.
- Keller (H. F.) und Maas (Ph.), Neue Deriv. d. Diacetyls 23.
- Kellermann, Paprika als Ersatz für A. 1082. — Imitation v. Rauchfleisch 1146.
- Kellner (C.), Reduktion organ. Verb. auf elektrolytisch-chem. Wege 539*.
- Kellner (O.) u. Andrä (G.), Verfütter. v. Rübenschnitteln 792.
- Kellner (O.) und Andrä (S.), Einfl. der Verfütterung von Runkelrüben etc. auf die Milchproduktion 1242.
- Kernaul (J.) u. Hesse (J.), Darst. von Akkumulatorrippenplatten 291*. 292*.
- Kerp (W.) u. Müller (F.), Campherphoron, Isophoron u. Mesityloxid 887.
- Kessler (H. L.), Imprägnierapp. f. Wein u. dgl. 590*.
- Kiesewetter (M.), s.: Wislicenus (W.).
- Kimberley (A. E.), s.: Norris (J. F.).
- King (S. H.), s.: Jones (H. C.).
- Kinzel (W.), Einw. v. Formaldehyd auf die Keimkraft 785.
- Kinzlberger & Co., Erzeug. schwarzer Azofarbstoffe aus Dialkyldiparadiamidazobenzolen auf d. Faser 589*. — Darst. eines schwarzen Azofarbstoffes auf der Faser aus β -Naphthol u. Diamidodiphenylamin 590*. — Base vom Schmelzpunkt 216° aus Tolidin u. Formaldehyd 1250*. — Darst. blauschwarzer Azofarbstoffe auf d. Faser 1287*.
- Kirchner (E.), Die Geschichte d. Papierindustrie [587].
- Kirchner (W.), Schlammheber 482*.
- Kirmsse (E.), Pasta Guaraná 1133.
- Kirschner (A.), Untersalpeter S. 1259.
- Kissling (R.), Chemie d. Tabaks 349. — Wertbest. d. Mineralmaschinenfettes 481. — Ermittlung des Flüssigkeitsgrades paraffinarmer Schmieröle 642. 689. 1311. — Best. d. Erstarrungspunktes v. Paraffinen d. Handels 1005. 1311. — Leimsorten d. Handels 1008. — Wirkg. d. Paraffingeh. d. Leuchterdöle 1219. — Oxydationsfähigkeit von Leinölfirnis 1247.
- Kitt (M.), Carbonylgehalt d. Harze 1310.
- Kizner (N. M.), Konst. v. Hexahydrobenzol 206. 666.
- Klages (A.) u. Allendorff (P.), Reduktion aromatischer Ketone durch Natrium u. A. 1232.
- Klar (M.), Prüfung d. Salza. u. d. Eisenchlorids mittels Liquor Amyli volumetr. 222. — Ferrum oxydat. sacchar. soluble 224. — Acetonöle als Denaturierungsmittel 964. — Best. d. spez. Gew. 1010.
- Klein (H.), Formel für die DD. von Gemengen von W. u. A. 767.
- Kleine (G.), siehe: Rumpf (Th.).
- Kling, Einw. von TiCl_4 auf organ. Verb. 890. — Alkylierte Imide d. Pyroweins. 323.
- Klobb (Th.), Einw. von Anilin und von Phenylcarbimid auf d. Ketons. d. Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}$, 1234.
- Klobbie (E. A.), Gleichgew. in den Systemen A.-W. u. A.-W.-Malons. 305.
- Klobski (W.) u. v. Kostanecki (St.), Oxybenzalbromindanone 1190.
- Kloepfer (E.), Unters. über d. Wirkung des schwefels. Ammoniaks u. des Chilesalpeters [912].
- Klosmann, siehe: Limpricht (H.).
- Klüppel (B.), Darst. v. Elektrodenplatten 1088*.
- Klug (F.), Gasentwicklung bei Pankreasverdauung 787.
- Knöpfelmacher (W.), Fett im Säuglingsalter 788.
- Knoevenagel (E.), Kondensation v. Aldehyden mit Körpern, welche die Methylengruppe enthalten 228*. — Darstellungsweise d. Alkyldenacetessigester 1099. — Kondensierende Wirkg. d. Ammoniaks 1099.
- Knoevenagel (E.) u. Fries (A.), Synthesen d. Pyridinreihe 1121. 1122.
- Knoevenagel (E.) und Ruschhaupt (W.), Synthesen in d. Pyridinreihe 1280.
- Kroll & Co., Geruchlose Verb. v. Jodoform mit Eiweißkörpern 812*.
- Knorr (L.), Darst. von Morpholinen aus Dioxyäthylaminen 813*.
- v. Knorre (G.), Best. d. Cers bei Ggw. v. seltenen Erden 142.
- Knox (J. W. T.) und Prescott (A. B.), Caffeinverb. in d. Kolanufs 577.
- Kobert (R.), Formalindesinfektionsapp. 129.
- Koch (E.), siehe: Pinnow (J.).
- König (C.), siehe: Krayn (R.).
- König (J.), Beschaffung d. Stickstoffs für d. Düngung aus einheimischen Quellen 401. — Best. d. Rohfaser in d. Futter- u. Nahrungsmitteln 420. — Unters. landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe [757]. — Siehe: v. Buchka (K.).
- König (J.), Haselhoff (E.) u. Grossmann (R.), Reinigung von Schmutzwässern 853.
- König (M.), Trockenvorrichtung 424*.
- Koetschet (J.), siehe: Monnet (P.).

- Kohl (F. G.), Chlorophyll 992.
 Kohler (E. P.), Aliphatische Sulfoss. 20.
 Kohlmann (B.), Die nach d. Gesetz — den Verkehr mit Butter, Margarine etc. betreffend — erforderlichen chemischen Unters. 755.
 Kohlrusch (F.), Elektrolyse d. Platinchlorids 237.
 Kohlschütter (V.), s.: Hofmann (K. A.).
 Kohn (Ch. A.), Fabrikation und Eigenschaften d. Carborundums 280.
 Kohn (L.) u. Kulisch (V.), Strophantin 946.
 Kolisch (R.) u. v. Stejskal (R.), Zucker-gehalt d. normalen u. diabetischen Blutes 686.
 Kollo (W.), siehe: Altan (A.).
 Komers (K.) u. Stift (A.), Best. d. Pentosane 478. — Rolle d. Pentosane in d. Zuckerfabrikation 911.
 Kontakow (J.) und Gorbunow (Th.), Ein neuer Fall d. Isomerisation des Dihydrocarbons zu Carvenon 105.
 de Koningh (L.), Best. von Zucker in Kakaopräparaten 150. — Best. d. Mineralbestandteile in Kautschukwaren 417. — Darst. von bleifreien NH_4 -Salzen d. Weins u. Citronens. 931.
 Konsolidierte Sollinger Braunkohlenwerke, siehe: Heye (F. C. Th.).
 Kopp (H.), siehe: Liebig (J.).
 Kornacher (F.), Diesel und Weise, Schnellgerbeverfahren 694*.
 Kossel (A.), Leitfaden für medizinisch-chem. Kurse [757]. — Die einfachsten Eiweißkörper 1061.
 v. Kostanecki (St.), α -Naphtoflavon 1189. — Siehe: Emilewicz. — Siehe: Feuerstein (W.). — Siehe: Haller (R.). — Siehe: Klobski (W.).
 v. Kostanecki (St.) u. Maron (D.), 2-Oxydibenzalacetone 1176.
 Kovář (J.), Alkohol- u. Wasserdigestion 1246.
 v. Kraatz-Koschlau (K.), Hornblende-basalt v. Mitteleuropa 409.
 Krajewski (R.), siehe: Lubinski (S.).
 Kramm (W.), Neues Kreatininderiv. 37.
 Kratz (K.), Unters. eines zur Ablagerung v. strömendem Kalk u. dgl. benutzten Grundstückes 128.
 Krawkow (N. P.), Chemie der Amyloid-entartung 261.
 Krayn (R.) und König (C.), Trocken-element mit innerem Flüssigkeitsvorrat 292*.
 Kremers (E.) u. James (M. M.), Vork. v. Salicylsäuremethylester 991. — Best. v. Salicylsäuremethylester 1070.
 Krefting (A.), Darst. d. technisch wichtigen organ. Stoffe d. Tangarten 590*.
 Krehl (L.) u. Matthes (M.), Eiweißzerfall im Fieber 902.
 Kriegel (P.), Messer zur Darst. rinnenförmiger Rübenschnittsel 232*.
 Krokiewicz (A.) u. Batko (J.), Rk. auf Gallenfarbstoffe 905.
 Kroupa (G.), Verluste bei d. chlorierenden Röstung d. Erze 282.
 Krüger (A.), Darst. biegsamer elastischer Körper 1087*.
 Krüger (F.), Kurzes Lehrbuch d. medizinischen Chemie [757].
 Krüger (M.) u. Salomon (G.), Alloxur-basen d. Harnes 625.
 Krüger (W.), Salpeterpils 900.
 Krüss (H.), Die Arbeiten der Lichtmeßkommission [290].
 Krug (H.), Spülvorrichtung für Hohlgefäße 359*.
 Krug (W. H.), siehe: Wiley (H. W.).
 Krug (W. H.) u. Wiley (H. W.), Löslichkeit d. Pentosane 1072.
 Krummacker (O.), Wie beeinflusst die Verteilung der Nahrung auf mehrere Mahlzeiten d. Eiweißzersetzung 468. — Eiweißverbrauch 1140. — Siehe: Voit (E.).
 Kubarew (G. W.) u. Tereschtschenko (N. A.), Soldatenkwaß 644.
 Kubli (M.), Prüfung d. Chinins 531.
 Kudernatsch (R.), Direkte Einführung v. Hydroxyl in d. β -Oxypropylid 250.
 Kühn (M.), Milchprüfer 957.
 Kühn (R.), Acetylenentwickler 695*.
 Kuenen (J. P.), Anomalien in d. Nähe d. kritischen Punktes 300. — Vers. bezw. d. Anomalien in d. Nähe des kritischen Punktes 300. — Beziehungen d. beiden Falten d. Oberfläche v. Van der Waals für d. Mischungen 300. — Kondensation u. kritische Erscheinungen v. Gemischen zweier Stoffe 306.
 Künzel (Ch. A.), Absorptions-Kältemaschine 293*.
 Küpper (A.), Darst. hohler Kunststeine 694*.
 Küspert (F.), siehe: Hofmann (K. A.).
 Küster (F. W.), Bedeutung d. physikalischen Chemie für andere Wissenschaften [757]. — Krystallisationsgeschwindigkeit 979.
 Küster (F. W.) und v. Steinwehr (H.), Elektroanalytische Abscheidung des Silbers 1204.
 Kugel (M.), β -Benzoylpropionsäure 454.
 Kuhn (K.), α - α' -Dibenzoylglutarsäureester 888.
 Kulisch (V.), siehe: Kohn (L.).
 Kunckell (F.), siehe: Michaelis (A.).
 Kunckell (F.) u. Johanssen (F.), Mono- u. Dihalogenketone 606.
 Kunckell (F.) und Scheven (W.), Bromierte Ketone 606.
 Kuntze (F.), Stickstoffbestimmung im Boden 998.

- Kuntze (O.), Entstehung des Chilesalpeters 79.
- Kunz (G.), Die Sapphire in Montana 404.
- Kuriloff (B.), Gleichgewichte von Lsgg. dreier Komponenten 169. — Anw. des Massenwirkungsgesetzes auf d. Unters. der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen β -Naphthol u. Pikrins in Benzollsg. 806. — Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Ammoniumnitrat u. Ammoniak 655. — Massenwirkungsgesetz und Phasenregel 972.
- Kurka (L.), Wasserfilter 1181*.
- Kurnakow (N.), Färbung u. Struktur d. Halogen Doppelsalze 1159.
- Kutscher (F.), *Euglena sanguinea* 625.
- Laar, siehe: Van Laar.
- Labbé (H.), siehe: Flatau (J.).
- Laborde (J.), Glycerin im Wein 648. — Oxydase v. *Botrytis cinerea* 746.
- Lachman (A.), Beziehung zwischen dreiwertigem u. fünfwertigem Stickstoff 1110. — Siehe: Freer (F. C.).
- Lacroix (A.), Kontakterscheinungen am Lherzolit 404. — Neubildungsmineralien in d. Andesiten d. Insel Thera 406. — Markasit v. Pontpéan 524. — Wasserfreies Calciumsulfat aus Gips 628. — Bildung v. Anhydrit beim Calcinieren d. Gipses 902. — Ktypeit 1035. — Der Polyolith Thomson's 1115. — Lawsonit aus Corsika u. Neukaledonien 1115. — Zersetzungsprodd. d. Pyrits u. Markasits 1116. — Kontaktmetamorphisches Steinsalz 1116. — Diamantlagerstätten von Monastery 1119.
- Ladenburg (A.), Isomeren in d. Piperidinreihe 743. — α -Äthylpiperidin und sein Methylderiv. 745. — N-Methylpipercolin 745. — Racemie 914.
- Ladenburg (A.) und Herz (W.), Die Existenz kondensierter Ringe mit Paraverkettung 339.
- Lafar (F.), Enzingerfilter 692.
- Lafont (J.), siehe: Bouchardat (G.).
- Lahache, Tföl 525.
- Laios (E. H.), siehe: Norris (J. F.).
- Lam (A.), Best. d. Methylalkohols 690. — Fälschungen in Holland 1148.
- Lamanna (P. A.), Acidität d. Harns 798. — Best. d. Eisens im Kupfersulfat 1150.
- Lander (G. D.), siehe: Purdie (Th.).
- Landolt (H.), Das optische Drehungsvermögen organ. Substanzen [698].
- Landsberger (W.), Molekulargewichtsbest. 820.
- Lang (J. E.), Denaturieren von Spiritus mittels Acetonöle 591*.
- Lang (O.), Dolomit- u. Eisenerzbildg. 80. — Hannoverische Erdölvorkommisse [757].
- Lang (S.), Synthetischer u. Pflanzenindigo 288.
- Langbein (G.) & Co., Wiedergewinnung v. Gummi aus Kratzenbändern 539*.
- Lange (A.) u. Heffter (W.), Unters. d. technischen fl. Ammoniaks 416.
- Lange (H.), Verunreinigungen fl. Kohlens. 691.
- Lange (W.), siehe: Bailey (E. H. S.).
- Langen (H. R.), Entzuckern v. Melasse 232*.
- Langen's Erben (E.), Raffination von Rohrzucker 232*.
- Lapp (V.), Gewinnung von hülsenfreier, roher, unverzuckerter Maische 591*.
- Lapworth (A.), Isomere Umlagerungen in organ. Verbb. 303.
- Lasne (H.), Natürliche u. technische Phosphate 790.
- Laspeyres (H.), Calcistrontit von Drensteinfurt 405.
- Lassar-Cohn, Praxis der Harnanalyse [1120].
- v. Laszczynski (S.) u. v. Gorski (S.), Leitfähigkeit v. Lsgg. einiger Salze in Pyridin 300.
- Lauck (H.), Alinit 996.
- Laufer (H.), siehe: Wallach (O.).
- Laurent (J.), Absorption organischer Substanzen durch d. Pflanzen 259.
- Lauth, siehe: Scheurer.
- Lawbaugh (E. A.), siehe: Lusk (G.).
- Lean (B.) und Whatmough (W. H.), Darst. v. reinem Jod 551. 981.
- Leather (J. W.), Zus. von indischem Zuckerrohr u. Rohrzucker 1138.
- Lebach & Co. u. Nienstädt (E.), Darst. plastischer Gegenstände 695*.
- Lebeau (P.), Berylliumlegierungen 310. 496. — Darst. des Berylliums durch Elektrolyse 879. — Industrielle Behandlung d. Smaragdes 1245.
- Leclère (A.), Analyse d. Silikate 221.
- Lederer (L.), Isolierung hydroxylierter Phenoläther aus Gemengen 540*. — Darstellung von Jodderivaten des Acetons 811*.
- Leduc (A.), Mischung d. Gase 550.
- Leent siehe: Van Leent (F. H.).
- Leffler (R. L.), Mafsanalytische Best. d. Chroms 1037.
- Leffmann (H.), Unterscheidung von gekochter u. ungekochter Milch 1067.
- Legrand (Ch.), Brechen u. Schwingen faserhaltiger Pflanzenstengel 694*.
- Legrand (E.), Elektrische Leitfähigkeit v. Kaliumpermanganatlsgg. 1011.
- Lehache, Ursprung d. artesischen Wässer 410.
- Lehmann (A.), 2,3-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-krotonylen 889.
- Lehmann (F.), siehe: Harries (C.).
- Lehmann (J.), siehe: Wendt (G.).

- Lehmann (K. B.), Hygienische Studien über Kupfer 128. 580. — Best. minimaler Schwefelwasserstoffmengen in d. Luft 189. — Best. d. Kupfers in Vegetabilien 1151.
- Lehne (A.), Tabellarische Übersicht über d. künstl. organ. Farbstoffe [693].
- Leighton (V. L.), Einw. v. Natrium-äthylat auf $\alpha\beta$ -Dibromhydrozimmtsäure-ester 780.
- Leins (H.), siehe: Brunner (H.).
- Leleux siehe: Gin.
- Lemmermann (O.), Kalibedürfnis eines Bodens 521. — S.: Pfeifer (Th.).
- Lemoult (P.), Chloreycyanamid 37. — Das Silbertycyanamid, CN, Ag, 87. — Alkylisocyanurate 204. — Isocyan säureester u. Bildungswärme d. fl. Cyans. 445.
- Lengsholz (Ch.) u. (J.), Blaudämpföfen 1184*.
- Lenher (V.) u. Smith (E. F.), Ammonium-selenid 1094.
- Lenze (F.), siehe: Will (W.).
- Lepierre (Ch.), Mucin 900.
- Le Roy (G. A.), Nachw. v. Sägespänen im Mehl 1069.
- Lespieau (R.), Molekulargewichtsbest. einiger Salze nach d. Siedepunktmethode in ätherischer Lsg. 234.
- Lessing (O.), siehe: Schirm (C. C.).
- Létang (M. P. E.), Darst. v. mit Zuckerstoffen überzogenem Carbid 487*.
- Leven (A.), Absatzweises Färben von Garnen etc. 589*.
- Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works, Darst. einer dichlorierten Base aus Benzidin 295*.
- Lewis (Th.), Doppelter Gichtverschluss 1183*.
- Ley (H.), Nachw. v. Hydroxylaminen auf Imidchloride 721.
- Leys (A.), Nachw. v. Alkalicarbonaten neben Dicarbonaten oder Borax 142. — Unterscheidung v. Alkalicarbonaten u. Alkalidicarbonaten in einem Gemenge 752. — Nachw. v. Orlean in d. Milch 962.
- L'Huillier, Leçons de Chimie [587].
- Lieben (A.), Reduktion d. Kohlens. bei gewöhnlicher Temperatur 177.
- Liebermann (C.), Eine Farbstoffgruppe aus Anhydrobisdiketohydrinden 384.
- Liebermann (C.) und Cybulki (G.), Lignonfarbstoffe u. Cörolignon 1134.
- Liebetanz (F.), Calciumcarbid u. Acetylen [587].
- Liebig (J.) u. Kopp (H.), Fortschritte d. Chemie [1047].
- Liebknecht (O.), s.: Rosenheim (A.).
- Liebmann (A.), Einfl. d. Konst. einiger Farbstoffe auf ihre Farbeigenschaften 456.
- Liebmann (L.), Darst. v. Beryllium 484*.
- Liebrecht (A.), Darst. eines gebäckähnlichen Nährpräparates aus Casein und Fett 590*.
- Liebrich (A.), Best. geringer Mengen v. Blei in Leitungsw. 1151.
- Liedbeck (A.), Darst. v. Nitrocellulose 1222*.
- Liesegang (R. E.), Chem. Rkt. in Gallerten [698].
- Lifschütz (J.), Prüfung d. gereinigten Wollfettes 1002. — s.: Darmstädter (L.).
- Lilienfeld (L.), siehe: Jolles (M.).
- Limpriht (H.), Ditolyolphthalid 502. — Dimethylanilinphtaloyls. 1171.
- Limpriht (H.) u. Klossmann, p-Tolyl-o-benzoës. 504.
- Lindenberg (E.), s.: Einhorn (A.).
- Linebarger (C. E.), Oberflächenspannungen wss. Lsgg. v. Oxals., Weins. u. Citronens. 706.
- Ling (A. u. R.) u. Baker (J. L.), Best. d. Saccharose 963.
- Lingard (G. A.), s.: Grundy (G. H.).
- Lingg (F.), s.: Buchner (E.).
- Lipinsky (P.), n-Oktylverb. 1230.
- Lipp (A.), Pyrrolin- u. Pyrrolidin-, sowie vierfach hydrierte Pyridin- u. Piperidin-deriv. 1124.
- Lippert (W.), Leinölfirnisse u. Ölfarben 287. — Ermittlung der v. trocknenden Ölen u. Firnissen absorbierten Sauerstoffmenge 1248.
- v. Lippmann (E. O.), Seltene Aschenbestandteile aus Zuckerfabrikaschlempkohle 354. — Eine harzartige Substanz aus Rübensaft 1200.
- Lismann (A.), Übersug v. Carbonat auf Kupfer u. Kupferlegierungen 294*.
- List (E.), siehe: Wohl (A.).
- Ljubarsky (E.), Die fl. Fetts. d. Seehundsfettes 557.
- Ljubarsky (J.), s.: Bogorodsky (A.).
- Lloyd (L. L.), s.: Sudborough (J. J.).
- Loczka (J.), Verh. d. Thalliums in sauren Lsgg. 657. — Spritzflasche 763.
- Loeb (J.), Physiolog. Unters. über Ionenwrgk. 69. 1239.
- Loeb (W.), Elektrolyt. Reduktion d. Nitrogruppe 986. — Anw. d. elektrischen Stromes in d. organ. Chemie 1291.
- v. Loeben (W.) u. Behrend (R.), J-Methylharns. 205.
- Löffler (L.), Anytin u. Anytrole 954.
- Löhmman (P. H.), Transportieren von lebenden Fischen 590*.
- Löhr siehe: Wallach (O.).
- Löloff (C.), Antimonderiv. d. Anisols u. Phenols 125.
- Loercher (G.), Labwrgk. 263.
- Loesner (H.), Prüfung v. Ölfarben 279. 1211. — Ölfarben 1311.
- Loew (O.), Berichtigung 1137.
- Löwenherz (R.), Best. v. Dissociationskonstanten durch Löslichkeitserhöhung 978.

- Loewensohn (S.), Darst. v. hohlen Kunststeinen 694*.
- Loewenstein (H.), s.: Norton (T. H.).
- Löwy (A.) u. Richter (P. F.), Leukocyten 787.
- v. Lommel (E.), Lehrbuch d. Experimentalphysik [290].
- Longi (A.), Best. d. Schwefels im Leuchtgas 680.
- Longridge (C. C.) u. Hollomay (G. Th.), Ausziehen v. Gold aus goldhaltigen Antimonerzen mittels Antimonmetall 294*.
- Loock, Nachw. v. denaturiertem Spiritus 1207.
- Lorente (F.), Estudio quimico-micrografico y medico sobre la Leche [587].
- Lorentz (H. A.), Übergangstemperatur 828.
- Lorenz (M.), Fernanzeigen d. Temperatur 546*.
- Lorenz (R.), Kochsalzzerlegung 3. — Galvanische Fällungselemente 429. — Elektrodenthalter 596.
- Losanitsch (S. M.), Anzahl d. isomeren Paraffine 372.
- Lossen (W.), Ausbildung u. Examina d. Chemiker [290].
- Lossen (W.), Reisch (E.), Mendthal (E.) u. Riebensahn (W.), Zweifach gebromte Bernsteinss. 661.
- Lotsy (J. P.), siehe: Schär (E.).
- Lottermoser (A.) u. v. Meyer (E.), Kolloidales Silber 86.
- Loubé (H.), Les Essences Forestières [422].
- Louguinine (W.), Verdampfungswärmen 824.
- Low (A. H.), Verhütung des Verspritzens 971.
- Lubansky (N. N.), Technische Chemie [587].
- Lubinski (S.) u. Krajewski (R.), Zentrifugen 1221*.
- Luboldt (W.), Scopolamin u. Scopolin 1194. — Scopolaine 1197.
- Ludwig (A.), Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation [587].
- Ludwig (E.) u. (V.), Eisensäuerlinge von Johannisbrunn in Schlesien 1036.
- Luedecke (A.), Festmachen v. Petroleum 968*.
- Luedecke (O.), Langbeinit 628.
- Lüttke (H.), Goldtonbad 860*.
- Lugol (P.), Traité élémentaire de Chimie [1120].
- Lumière Frères u. Seyewetz, Rk. d. Aldehyde u. Ketone 714.
- Lummert (W.), Tierische Fette 993.
- Lunge (G.), siehe: Harbeck (F.).
- de Lupé s.: de Mayol de Lupé.
- Lusk (G.), Munson (E. L.), Lawbaugh (E. A.) u. Heller (J. M.), Phlorhizin-diabetes 347.
- Lutz (O.), siehe: Walden (P.).
- Maarseveen, siehe: Van Maarseveen.
- Maas (Ph.), siehe: Keller (H. F.).
- Maassen (A.), siehe: Petri (R. J.).
- Mabery (Ch. F.), Zus. v. kalifornischem Petroleum 187.
- Mabery (Ch. F.) und Goldsmith (L.), Verdauung v. Blutfibrin 69.
- Maccadam (J.), siehe: Dunlop (J. C.).
- Macé (P. P. H.), Acetylenentwickler 968*.
- Mac Crae (J.), siehe: Frankland (P.).
- MacGregor (J. G.) u. Archibald (E. H.), Berechnung d. Leitfähigkeit wss. Lsgg. v. zwei Elektrolyten 547.
- Mac Ilhiney, siehe: Ilhiney (P. C. M.).
- Mackey (W. M.) u. Miller (J.), Prüfung v. Abwässern 473.
- Madan (H. G.), Eigenschaften d. Methylen-dijodids 1291.
- Maercker (M.), Handbuch der Spiritusfabrikation [1047].
- Magdolf (L. F. A.), Isoliermasse f. elektrotechnische Zwecke 1220*.
- Magnanini (G.) und Malagnini (G.), Thermische Leitfähigkeit d. roten Dämpfe 366.
- Magnier de la Source (L.), Best. v. Weinstein in Weinen 149. — Schwankungen d. Kalis in gewissen französischen Weinen 755.
- Magnus-Levy (A.), Stoffwechsel bei akuter u. chronischer Leukämie 1179.
- Magruder (E. W.), Eine neue Form des Wasserstoffentwicklers 1.
- Maiche (L.), Schleudersichtverf. 482*.
- Majert (W.), Gitterplatte für elektrische Sammler 292*.
- Majert (W.) u. Berg (F.), Darst. v. Akkumulatorenplatten 488*.
- Majert & Ebers, Darst. v. o-Toluolsulfchlorid 542*.
- Makin (C. J. S.), Zus. d. atlantischen Ozeans 1120.
- Malagnini (G.), siehe: Magnanini (G.).
- Mallet (J. W.), Löslichkeit v. Ammoniak in W. unter 0° 13. — Schnelle Polymerisation v. Chloral 82.
- Mallmann (F.), Neue Scheidetrichter 489.
- Manasse (O.) u. Samuel (E.), Rkk. d. Campherchinons 841.
- v. Manassein (M.), Alkoholische Gärung ohne lebende Hefezellen 395.
- Mancuso-Lima (G.), Entdeckung v. Verfälschungen d. Citronenöls 477.
- Manley (J. J.), siehe: Veley (V. H.).
- Mansfeld (M.), Unters. diätetischer Präparate 470.
- Marbouthin (F.), Volumetrische Best. d. gebundenen Schwefels. 218. — Siehe: Albert-Lévy.
- Marbouthin (F.) u. Molinié (M.), Volumetrische Best. d. gebundenen Schwefels. 218.

- Marcan (L.), siehe: Sharp (S. H.).
 Marchlewski (L.), Chlorophyll 1305.
 Marckwald (W.) und Chwolles (A.), Siedepunktbest. was. Legg. im Beckmann'schen App. 1093. — Spaltung racemischer Verb. durch optisch aktive Körper 1093.
 Markownikoff (W.), Parapseudopropyl-naphtens. 731.
 Maron (D.), siehe: v. Konstantecki (St.).
 Marpmann (G.), Schwarze Färbung des Käses u. Käsevergiftung 748. — Bleicherde v. R. H. Paulke 1247.
 Marsden (F.), siehe: Dobbie (J. J.).
 Marschner & Co., Darst. von Sammel-elektroden 648*.
 Martin (A.), Eiweißzerfall 997.
 Martin (A. J.), siehe: Cameron (D.).
 Martin (F.), siehe: Threlfall (R.).
 Martin (H. W.), siehe: Perkin (A. G.).
 Martin (K.), Ein tetraedrisch ausgebildeter Goldkrystall 628.
 Martin (L.), Filtrierapp. für Toxine 515.
 Martinand (V.), Weißweine aus roten Trauben 808.
 Martinotti (F.), Unterscheidung der Knochenphosphate v. den Mineralphosphaten 475.
 Martyn (J. G.), Aufbereiten v. körnigem Gut 482*.
 Marx (J.), Säurefeste, widerstandsfähige Gefäße 429*.
 Maschinenbau-Aktiengesellschaft, Fökeln v. Fleisch 758*.
 Mason (S.), Bunsenbrenner für Gasglühlicht 1221*.
 Massol (G.), Bildungswärme des m- und p-oxybenzoesäuren Na 890. — Stärke d. drei Oxybenzoes. 890 — Azelains. 985.
 Massan (Ch.) und Tillière (Ch.), Darst. v. Borax 648*.
 Matignon (C.), Natriumcarbid 178. — Natriumcarbid u. Natriumacetylen 602. — Einw. v. Natrium auf Acetylen 602.
 Matignon (C.) u. Deligny, Unterschiede zwischen d. Nitrosubstitution am Kohlenstoff u. derjenigen am Stickstoff 246.
 Matignon (C.), Darst. v. Natriumcarbid u. Natriumacetylen 1225.
 Matrot (A.), Umwandlung d. Sorbits in Sorbose 203.
 Matthews (C. G.) u. Woolcott (G. H.), Phosphors. in Gerste u. Malz 1214.
 Matthews (F. E.), Konst. der isomeren Benzolhexachloride nach Collie's Raumformel 205. — Benzolhexabromid 834. 1103. — Deriv. d. Benzophenons 1178.
 Maubach (H.), Charakterbild des Apothekers in d. Litteratur [422].
 Maue (C.), Stöckfärbemaschine 871*.
 May (F.), Sand- u. Steinfänger f. Rübenschwemmen 592*.
 Mayencon, Nachw. von Phosphor 901.
 Mayer (A.), Anhäufung v. Eisen in den Früchten v. *Trapa natans* 344. — Trägt der organ. Pflanzenleim seinen Namen mit Recht? 465. — Entwicklung einiger Kulturpflanzen 1240.
 Mayer (F.), siehe: Auwers (K.).
 de Mayol de Lupé (H.), Gewinnung v. reinem Kupfer 484*.
 Mays (K.), Unkoagulierbare Eiweißkörper d. Muskeln 262.
 Maxwell (W.), Empfindlichkeit d. Pflanzen gg. Säuregehalt des Erdbodens 791. — Pflanzennahrungselemente im Erdboden 792.
 Mazé, Die Mikroorganismen der Leguminosenknötchen 517.
 Medicus (L.), Einleitung in der chem. Analyse [290].
 Mehner (H.), Darst. v. Cyaniden 339*.
 Meillère (G.), Best. d. Harnstoffs 1243.
 Meissl (E.), Rolle des Sauerstoffs beim tierischen Stoffwechsel 1179.
 Meissl (E.) u. Reitmair (O.), Phosphorsäurewrk. bei Feldvers. mit Thomas-schlacke u. Knochenmehl 523.
 Meissner (R.), Einfl. d. Essigs. u. Milchsäure auf d. Hefen 1202.
 Méker (G.), Neues Verf., Platin ausgreifen 438. — Siehe: Étard (A.).
 Melcer (G.), Krystallographische Kenntnis d. Selensulfarsenate 12.
 Melikoff (P.) und Pissarjewsky (L.), Überurans u. ihre Salze 179. — Ammoniumhyperoxyd 233. 656. 878. — Hypertitanat u. Hyperborat 1161. — Überwolfurans u. Übermolybdäns. 1165. — Hyperborate u. Hypertitanate 1263.
 Mendthal (E.), siehe: Lossen (W.).
 Menke (A. E.) und Bentley (W. B.), Neue Deriv. d. Vanillins 1054.
 Menschutkin (N.), Geschwindigkeit der Umsetzung aliphatischer Amine mit Bromallyl 596. — Regelmäßigkeiten d. Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verb. 597. 706. — Beeinflussung der Eigenschaften v. Kohlenstoffverb. durch Seitenketten 700. 702. — Analytische Chemie [757].
 Mercier (G.), Guide pratique pour l'Analyse des Urines [422].
 Merck (E.), Darst. von Monoalkyläthans 540*. — Pilocarpidin 678. 1132. — Medizinische Präparate 856. — Darst. von haltbaren Jod- und Bromfetten 1257.
 Merle (M.), Die modernen Theorien der Elektrolyse 297.
 Mestel (R.), Kammerfilter 482*.
 Metcalf (H. F.), siehe: Wheeler (H. L.).
 Metchnikoff (E.), Einfl. d. Organismen auf die Toxine 132.
 Metzner (H.), Phenacetylmalonsäureester 194.
 Meves (W.), siehe: Foerster (F.).

- Meyer (A.), siehe: Noeltling (E.).
Meyer (E.), Denaturierung von Stein- u. Siedesalz mittels Melasse 590*.
v. Meyer (E.), siehe: Lottermoser (A.), siehe: Müller.
v. Meyer (E.), u. Jenichen, Abkömmlinge d. p-Toluolsulfins. 48.
v. Meyer (E.) u. Nacke, Hydroxylamin-deriv. d. Toluolsulfins. 48.
Meyer (J.), Umwandlung von Aminen in Phenole 44. — Darst. eines blauen Farbstoffes der Triphenylmethanreihe 548*.
Meyer (R.), Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chem. Konst. 5. 978. — Bunsenbrenner 970. — Entnahme kleiner Quecksilbermengen 1248.
Meyer (W.), s.: Alexander-Katz (B.).
Mez (C.), Mikroskopische Wasseranalyse [1120].
Michael (A.), Verh. v. Benzaldehyd gg. Phenol 1295.
Michael (A.) u. Buchner (J. E.), Einw. v. Essigsäureanhydrid auf Phenylpropiol. 781.
Michaelis (A.), Organ. Verbb. mit anorgan. Radikalen 123.
Michaelis (A.) u. Ilmer (R.), α -Isopropylphenylhydrazin 98.
Michaelis (A.) u. Kunkell (F.), Org. Selenverbb. 123.
Michaelis (A.), Kobisch (G.) u. Ilmer (R.), Unsymmetrische Alkylphenylhydrazine 96.
Michaelis (A.), Grossheim (J.), Schlüter (G.) und Roeber (C.), N-Phosphine u. N-Phosphoniumverbb. 1284.
Michaelis (A.) und Kaehne (R.), Verh. d. Jodalkyle gg. d. sogen. Phosphorsäureester oder o-Phosphine 1286*.
Michaelis (A.) und Peton (K.), Einw. v. Phenyl- und Tolyhydroxylamin auf aromat. Thionylamine 1282.
Michaelis (C.), Verfahren, um Korke dicht schließend zu machen 591*.
Miller (A.), Ergotinbest. im Mehl 641.
Miller (F. W.), s.: Baskerville (Ch.).
Miller (J.), siehe: Mackey (W. M.).
Millosevich (F.), Krystallographie einiger Pyrroldiazolderiv. 238.
Mills (W.), Gewinnung v. Fluoriden 483*.
Minet (A.), Les Fours électriques [290]. — Electro-Chimie [422]. — L'Electro-Chimie [912].
Minkowski, Stoffwechselprodd. nach Thymusfütterung 1306.
Minozzi (A.), siehe: Carrara (G.).
Mintrop (W.), siehe: Ramm (E.).
Miolati (A.), Darst. d. Dicarbonats vom Carbonatotetraminkobalt 236.
Miolati (A.) und Alvisi (U.), Das elektrische Verh. einiger komplexer Fluorsalze u. Fluoroxysalze 308.
Moale (P. R.), p-Methoxy-o-sulfobenzoes. 1107. — Zers. d. p-Diazo-o-toluolsulfos. mit absolutem Methylalkohol 1109.
Möhlau (R.) und Kahl (L.), Einw. von Formaldehyd auf Galluss. 715. — Form-aldehydtrioxyfluorondicarbon. 716.
Mörner (C. Th.), Organ. Grundsatzsubstanz d. Fischschuppen 67.
Mörner (K. A. H.), Gleichzeitige Best. v. C u. N 792.
Moesser (L.), Eisensaure Salze 367.
Moeslinger, Zur Abwehr 1209.
Moeslinger (W.), Beurteilung d. Weine 284.
Moissan und Dewar (J.), Verflüssigung d. Fluors 12. — Eigenschaften des fl. Fluors 177.
Moissan und William (P.), Darst. und Eigenschaften von Calcium-, Strontium- und Bariumborid 234.
Moissan (H.), Darst. v. Carbiden 178. — Bedingungen d. Bildg. v. Carbiden 494.
Moitessier (J.), Neue Verbb. d. Phenylhydrazins mit d. Mineralsalzen 96.
Moldenhauer (F.), Darst. d. Probemuster v. Werkbleibarren 476. — Analytische Best. d. Bleies in Erzen 1065.
de Molinari (M.), Nachw. von Olivenkernen im Pfeffer 478. — Fälschungen in Belgien 1148.
Molinié (M.), siehe: Marboutin (F.).
Mombberger (E.), siehe: Claus (A.).
Moncour, Chininglycerophosphat 1132.
Mond (L.), Behandlung von Nickelerzen 966*.
Mond (L.), Ramsay (W.) und Shields (J.), Okklusion v. Wasserstoff u. Sauerstoff durch Palladium 553. 1166. — Okklusion v. Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz 1159.
Mondeville, Antidotarium [587].
Monnet (P.), u. Koetschet (J.), Saccharine 239.
Monsacchi (U.), siehe: Schiff (H.).
Montpellier (J. A.), Guttapercha 809.
v. Moraczewski (W.), Stoffwechselvers. bei Leukämie u. Pseudoleukämie 685. — Stoffwechselvers. bei Diabetes mellitus 950.
Moreau, siehe: Cazeneuve.
Morgenroth, siehe: Hermann.
Morishima (K.), Alkaloide d. Lycoris radiata Herb. 254.
Morison (D. B.), Verdampfungssapp. 592*.
Morochozewicz (L.), Physiolog. Chemie: Magnetismus, Elektrizität und Galvanismus [757].
Morpurgo (G.), Künstliche Färbung des Kaffees und der Mittel zu ihrer Entdeckung 472. — Gleicarbonat in d. chem. Analyse 582. — Aschenbest. im Zucker 1071. — Entdeckung d. Baumwollsamensöls in Ölgemischen 1208.

- Morrell (R. S.) und Crofts (J. M.), Einwirkung v. FeCl_3 auf Keton säureester 939.
- Morris (W. T.), siehe: Ramsay (W.).
- Morse (H. N.) und Arbuckle (H. B.), Atomgew. des Zn 921.
- Morton (D. A.), s.: Orndorff (W. R.).
- Moszczanski (J.), Best. d. Weins. 1040.
- Mouneyrat (A.), Einw. von Aluminiumchlorid auf Pentachloräthan 883. — Einw. v. Aluminiumbromid auf Äthylbromid 883. — Einw. v. Brom auf Acetylentetrabromid 882. — Einw. v. Chlor auf Chloroform 882. — Einw. v. Brom auf Pentachloräthan 883. — Chlorierungen von Schwefelkohlenstoff 1014. — Einw. v. Aluminiumchlorid auf wasserfreies Chloral 1018.
- Mourello (J. R.), Gewinnung von Strontiumsulfid 16. — Dauer d. Phosphoreszenzvermögens des Strontiumsulfids 284. — Zers. v. Strontiumhyposulfid u. Strontiumsulfid 601. — Strontiumsulfid 918.
- Moureu (Ch.), Verss. zur Synthese des Esdragols 1231.
- Mourlot (A.), Wasserfreies BaS 770.
- Mouterde, Chavant und George, Geschlossenes Sekundärelement mit Füllhals 1180*.
- Moye (A.), Luftdruckregulator 362.
- Müller (E.), Zers. v. Gasöl, Phenol und Kreosot in d. Hitze 1084. 1085. — Zers. v. Gasöl, Phenol u. Kreosot 1218. 1249.
- Müller (F.), siehe: Kerp (W.).
- Müller (G.), Thermometer mit Kompensierung der thermischen Nachwirkung 361.
- Müller (J.), Ausscheidungsstätten des Acetons u. Best. dess. in der Atemluft 626.
- Müller (P. Th.), Schnelligkeit begrenzter Rkk. 1259.
- Müller (R.) und v. Meyer, Einw. von Oxalessigester auf Guanidin und Harnstoffabkömmlinge 445.
- Müller (F.), Regenerierung der Alkalien 1183*.
- Münsterberg (O.), Acetylenentwickler 1221*.
- Münzesheimer (M.), siehe: Wislicenus (W.).
- Mürbe (E.), Filterbelegung mit Kreislauf d. Reinigungsfl. 648*.
- Mugdan (M.), Dimethylconiin 252.
- Mulliken (S. P.), siehe: Noyes (A. A.).
- Munk (J.), Eiweißverbrauch 787. 1140.
- Munson (E. L.), siehe: Lusk (G.).
- Muraoka (H.) u. Kasuya (M.), Johanniswürmer 697.
- Murney (H. J.) u. (W. Th.), Vorrichtung zum Reinigen u. Filtrieren v. Fl. 423*.
- Murray (J. R. E.), Luftthermometer 161.
- Murri (P.), siehe: Kastle (J. H.).
- Muthmann (W.) und Bölig (H.), Löslichkeit d. schwefelsauren Ceroydals in W. 1265.
- Muthmann (W.) und Schroeder (E.), Zusammenhang einiger Tellurminerale 78.
- Mutletot (F.), Einw. des p-Nitrobenzoylchlorids auf die monosubstituierten o-Diamine 244. — Dinitrophenylacetylmethan 451. — Amidoamidine 457.
- Mylius (A.), siehe: Werner (A.).
- Mylius (E.), siehe: Holfert (J.).
- Nacke, siehe: v. Meyer (E.).
- Nagornow (N.), Einw. einiger Amine auf d. isomeren Nitrobrombenzole 886.
- de Nansonty (M.), Verfälschung des Kaffees 1148.
- Nardin (L.), siehe: Bourquelot (E.).
- Nasini (R.), Refraktion d. Metalcarbooyk 430. — Gesetz über d. Molekularvolum d. Fl. 433.
- Nasini (R.), Anderlini (F.) und Saviadori (R.), Thermen von Abano 917.
- Naumann (A.), Regelmäßigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbb. 549.
- Nef (J. U.), Das zweiwertige Kohlenstoffatom 181. 314. 368.
- Neinhaus (J. W.), Liegender Koksofen 486*.
- Nentwig (J.), Bürette 1257.
- Nerking (J.), Fett, Best. 1209.
- Netto (M.), Trennung des Silbers von Gold 282. — Trennung des Ag v. Au 865.
- Neubauer (K.) u. Behrend (R.), Intramolekulare Umlagerung d. Äther einiger Isoaldoxime 200.
- Neue Augsburger Kattunfabrik, Degummieren und Waschen 967*.
- Neue Photographische Gesellschaft, Halogensilber-Gelatinepapiere 1288*.
- Neuendorf (H.), Darst. von Natrium-superoxyd 485*.
- Neufeld (C. A.), Nachw. v. Sesamol 904.
- Neumann (A.), Best. von Phosphors. bei Stoffwechselverss. 219.
- Neumann (B.), Entmischung d. Legierungen 272. — Elektrolytische Scheidung d. Kupfers von d. Gruppe d. positiven Metalle 415. 583.
- Neumann (R.), Stoffwechselverss. mit Somatose u. Nutrose 627.
- Neumeister (R.), Harn v. Echidna scabra 844. — Zymase 394.
- Neurath (F.), siehe: Jolles (A.).
- Newberry (S. B.) und (W. B.), Konc. hydraulischer Cemente 281.
- Newell (L. C.), p-Benzoyldiphenylsulfide 1185.
- Newman (F.), Benzaldiacetophenon 888.

- Nicloux (M.), Best. v. CO in Luft 904.
— Siehe: Desgrez (A.).
- Nicol (W. W. J.), Übersättigung 303.
- Niederführ (H. H.), s.: Rohrmann (L.).
- Niederstadt (B.), Prüfung d. Bienenwaxes 147. — Die im Handel vorkommenden Kardamomarten 472.
- Nielsen (T. C.), Vorrichtung zum Kontrollieren d. Temperaturen erwärmer Fl. 291*.
- v. Niementowski (S.), Darst. von Anhydroverbb. 331. — Einw. d. Ester auf aromatische Amine 332. — Azimidoverbb. d. Benzimidazole 725.
- Nienstädt (E.), siehe: Lebach u. Co.
- Nithack (R.), App. z. Darst. destillierten W. u. zum Waschen h. Gase 293*. — Elektrolytische Darst. v. Stickstoffverbb. 647*.
- Nobbe (F.) u. Hiltner (L.), Knöllchenbakterien 955.
- Noelting (E.), Neue Bildungsweise von Farbstoffen d. Malachitgrünreihe 57.
- Noelting (E.) u. Fourneaux (E.), Reduktionsprodd. d. nitrierten Dimethylaniline 289.
- Noelting (E.) und Meyer (A.), Aromatische Oxyketone 45.
- Noelting (E.) und Wegelin (F.), Triazinnderiv. d. Chrysoidins u. d. o-Amidoazotoluols 59.
- Nold (A.), s.: v. Pechmann (H.).
- Norris (J. F.) u. Fay (H.), Jodometrische Best. d. Tellurs 1149.
- Norris (J. F.), Laiois (E. H.), Smalley (F. M.) u. Kimberley (A. E.), Einw. d. Halogene auf die aliphatischen Amine 560.
- Norris (R. S.), siehe: Benedict (F. G.).
- Norton (T. H.) u. Loewenstein (H.), Salze d. Dinitro- α -naphtols 389.
- Norton (T. H.) u. Smith (J. J.), Aminoderiv. d. Dinitro- α -naphtols 390.
- Nothomb (M.), App. zur Werstbest. des Braunsteins 631.
- Notkin (J.), Thyreoidin 812*.
- Nowak (Fr.), Vordampfapparate 872*.
- Noyes (A. A.), Synthese v. Hexamethylglykoldiäthyläther etc. 18. — Organic Chemistry for the Laboratory [587].
- Noyes (A. A.) u. Mulliken (S. P.), Laboratory Experiments on the Glass Reactions [587].
- Noyes (A. A.) und Whitney (W. R.), Leg. fester Subst. in ihren Legg. 480.
- Noyes (A. A.) u. Woodworth (E. H.), Löslichkeitstheorie drei-ioniger Salze 877.
- d. Zers. einiger Sulfoacyan säureester 885.
— Einw. oxydierender Mittel auf stickstoffhaltige Verbb. 1019.
- v. Oettingen (A. J.), s.: Feddersen (B. W.).
- Ohly (J.), Best. von Phosphor in Stahl, Eisen und Eisenerzen 141. — Darst. molybdänsaurer Salze 436. — Gold in Granit 525. — Natürl. Silber in Bleiglanz 525. — Anw. v. Acetylen gas in Bergwerken 534. — Ultramarinfabrikation 534. — Gefälschte Milch 854. .
- Oliver (Th. T.), Rotierende Trockentrommel 291*.
- Oliveri-Tortorici (R.), Einw. v. Chlor auf d. Chinone u. Chinonoxime 376.
- Olshausen (O.), Vorgeschichtliche Bronzen Schleswig-Holsteins 553.
- Omélianski (V.), Ein Ferment d. Cellulose 269. — Cellulosegärung 269.
- Opel (R.), Behandlungsdauer bei chem. Arbeiten 1086*.
- Oppenheimer (G.), s.: Buddus (W.).
- Orlow (N.), Bestandteil der Wurzel von *Althaea officinalis* 37.
- Orloff (N. A.), Eine stickstoffhaltige Substanz aus Flechtensprossen 259.
- Orndorff (W. R.) und Carell (H. G.), Dampfdruckmethode d. Best. v. Molekulargew. 705.
- Orndorff (W. R.), Terrasse (G. L.) u. Morton (D. A.), Anethol 208.
- Ortmann (A.), Nachw. von As in Teerfarben 998.
- Ortoleva (G.), s.: Peratoner (A.).
- Osann (A.) u. Hlawatsch (G.), Gesteine aus d. Gegend von Predazzo 1118.
- Osborne (Th. B.), Natur d. Diastase 898.
- Osborne (W.), siehe: Fhiele (J.).
- Ost (H.), Elektrolytische Trennung von Antimon und Zinn 145.
- Ostermayer (E.), Darst. v. absolutem A. mittels Calciumcarbid 658.
- Ostrogovich (A.), Methylendioxytriazin 95.
- Ostwald, Klassiker d. exakten Wissenschaften [290]. — Wissenschaftl. Grundlagen d. analytischen Chemie [290]. — Arbeiten d. physikalisch-chem. Instituts in Leipzig [586].
- Ott (A.), Säurebest. im Biere 148. 149. 226. 276. 277. 352.
- Otto (C. A.), Brillantschwarz 809.
- Otto (M.), Ozon 307.
- Pagès (J.), siehe: Imbert (H.).
- Palagi (F.), Nozioni elementari di Chimica inorganica et organica [290].
- Palladine (W.), Chlorophyllbildung 65.
- Palmaer (W.), Tropfelektroden 765.
- Panics (L.), siehe: Zega (A.).
- Pankrath (O.), Schleudermaschine 1087*.
- Ödernheimer (E.), Reinigungsmasse für Acetylen gas 856.
- Oechsner de Coninck (W.), Cours de Chimie Organique [290]. — Zwei Arten

- Pannwitz (K.), Nährwert des Soldatenbrottes 1144.
- Panting (C.), siehe: Wade (J.).
- Panzer (Th.), Spaltung d. Caseins durch Salzs. 120.
- Paris (G.), Gekochte Weine 866. — Siehe: Bornträger (A.).
- Parker (J. G.), Extraktion von Tannin-substanzen 948.
- Parker (J. G.), s.: Procter (H. R.).
- Parnicke (A.), Die maschinellen Hilfsmittel d. chem. Technik [1047].
- Parry (C. J.), siehe: Coste (J. H.).
- Partheil (A.) und Amort (E.), Einw. v. Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid 1096. — Hexaalkyldiarsoniumverbb. 1136.
- Partheil (A.) und Schumacher (Th.), Einw. primärer, sekundärer u. tertiärer Basen auf o-Xylenbromid 1108.
- Parvillée (L.), Darst. einer Masse für elektrische Widerstände 482°.
- Paschen (F.), siehe: Runge (C.).
- Pasqualini (A.), Natriumnitrate 522.
- Passarge (L.), Laterite und Roterden in Afrika und Indien 408.
- Palsburg (E.), Vakuumtrockenapp. 424°.
- Passon (M.), Best. der citratlöl. Phosphors. in Thomasmehlen 143.
- Pastini-Cyrus (L.), Darst. einer Dachbedeckung 695°.
- Pataky (H.) und (W.), Elektrolytische Gewinnung v. Erdalkalhydroxyden 647°.
- Patein (G.), Verbb. d. Antipyrins mit d. Aldehyden 238.
- Patin (O.), Elektrischer Ofen 483°.
- Paton (D. N.), siehe: Dunlop (J. C.).
- Patterson (Th. S.), s.: Frankland (P.).
- Pattinson (J.) u. (H. S.), Trennung und Best. d. Arsens 1036. — Best. d. Zinns 1038.
- Pauli (H.), Cyanidprozess 691. — Einw. v. Brom auf Triacetamin 1126.
- Pauly (H.) u. Harries (C.), γ -Halogenpiperidine 1125.
- Pauli (H.) und Pincussohn (L.), Eine neue Form von Diaphragma zur Elektrolyse 163.
- Pauwels (J.), Deriv. d. primären Nitropropane 193. 926.
- Pawlewski (B.), Theorie d. Lsgg. 433. — Fluoreszierende Körper 767. — Acetylierung v. Amidoverbb. 1107.
- v. Pechmann (H.), Einw. v. Diazomethan auf Nitrosobenzol 91. — Vinylidenoxanilid 92. — Esterifizierung der Phenole u. Benzolcarbonss. 934.
- von Pechmann (H.) und Nold (Aug.), Einw. v. Diazomethan auf Substitutionsprodd. des Nitrobenzols 948.
- von Pechmann (H.) u. Schmitz (W.), Einw. von Diazomethan auf aromatische Nitrobasen 728. — Einw. v. Essigsäureanhydrid auf Anilid 844.
- von Pechmann (H.) u. Seel (E.), Einw. von Diazomethan und Jodmethyl u. Kali auf Nitrophenol 729.
- von Pechmann (H.) u. Wolmann (L.), Hydrochinontetracarbonsäureester 44.
- Peckham (S. F.) und (H. E.), Schwefelgehalt d. Bitumenarten 474.
- Pélessier (O.), Praktisches Handbuch d. Acetylenbeleuchtung [290].
- Pellet (C. H.), Natur des in d. Zuckerrohrsäften etc. enthaltenen reduzierenden Zuckers 155. — Best. der in d. Fülln. enthaltenen Krystallmenge 1006. — Best. des in den Füllmassen enthalt. Zuckers in Krystallen 1007.
- Péniaikoff (D. A.), Darst. von Doppelsulfiden d. Aluminiums 485°.
- Peratoner (A.), Einw. v. Sulfurylchlorid auf Phenole 1051.
- Peratoner (A.) und Coronedi (G. B.), Verss. mit einwertigen Phenolen mit freier p-Stellung 1053.
- Peratoner (A.) u. Ortoleva (G.), Verss. mit d. Alkyläthern d. Phenole 1064.
- Peratoner (A.) und Vitale (C.), Verss. mit einwertigen p-substituierten Phenolen 1053.
- Péré (A.), Milchsäuregärung der Zuckerarten 518.
- Perkin (A. G.), Azobenzolderivate des Phloroglucins 44. — Gelbe, vegetabilische Farbstoffe 344. — Der gelbe Farbstoff der Blätter v. *Arctostaphylos* usw. 1805.
- Perkin (A. G.) und Martin (H. W.), Deriv. des Cotoins u. Phloretins 113.
- Perkin (A. G.) und Pilgrim (J. A.), Farbstoffe v. Delphinium zahl 850. 1137.
- Perkin (A. G.) u. Wood (P. J.), Metallische gelbe Farbstoffe 851. — Gelbe Farbstoffe verschiedener Verflüchtungen von sicilianischem Sumack 1800.
- Perkin jr. (W. H.), Sulfocamphyls 105.
- Perkin (W. H.), s.: Bentley (W. H.). — S.: Collinson (R. W.). — S.: Crossley (A. W.). — S.: Haworth (E. W.).
- Perkin (W. H.) und Thorpe (J. F.), Synthese von i-Camphoronsäure 245. — Synthese von cis- und trans-Caronsäure 1292.
- Perman (E. P.), Entweichen v. Ammoniak aus was. Lsg. 656.
- Pescetto (F.), Gießen von Gitterträgern für elektrische Stromsammler 292°.
- Petermann (A.), Analysen landwirtschaftlich wichtiger Substanzen 401. — Anw. d. Zuckers für die Ernährung v. Rindvieh 408.
- Petermann (A.) u. Graftian (J.), Besteht eine feste Beziehung zwischen der Löslichkeit d. Thomasschlacken in saurem citronensaurem Ammon und d. Gew. d. erzielten Grute? 402.

- Peters (F.), Die angewandte Elektrochemie [693].
- Petit (P.), Gärungsindustrie 1213.
- Petkow (N.), siehe: Fittig (R.).
- Peton (K.), siehe: Michaelis (A.).
- Petrenko-Kritschenko (P.) und Plotnikoff (D.), Umwandlung der Tetrahydropyrronderiv. 42.
- Petri, Nachweis der Tuberkelbacillen in Butter und Milch 1142.
- Petri (R. J.) und Maassen (A.), Hochdruckpasteuriserapparat 1143.
- Peyrussou (A. E.), Elektrolytischer App. mit gewundenen Elektroden 292*.
- Pezzoli (C.), Desinfizierende Kraft des Largins 902.
- Pfaundler (L.), Spannkraft der Quecksilberdämpfe im Intervall 0°—100° 303.
- Pfeffer (W.), Pflanzenphysiologie [290].
- Pfeiff (A. Th.), Pasteurisieren v. Milch 359*.
- Pfeiffer (C.), Diffuseure 1221*.
- Pfeiffer (Th.), Franke (E.), Lemmermann (O.) u. Schillbach (H.), Wrkg. verschiedener Kalisalze auf die Zus. u. d. Ertrag d. Kartoffeln 402.
- Pfützinger (W.), Kondensationen der Isatinsäure zu Cinchoninsäurederivaten 102.
- Pflüger (E.), Quantitative Analyse des Traubenzuckers 420.
- Pflüger (E.) u. Athanasia (J.), Physiologie d. Fettbildg. d. Glykogens u. der Phosphorvergiftung 1140.
- Philips (B.), Hilfsbuch für chem. Praktikanten [290].
- Philips (Wm. B.) und Hancock (D.), Handelsanalyse des Bauxits 905.
- Piccinini (A.), Einw. v. Jodmethyl auf d. Trimethyldihydrochinolin aus Indolen 1060.
- Piccoli (R.), siehe: Piutti (R.).
- Pich (F.), Transport v. lebenden Fischen 758*.
- Pichard (P.), Nachw. v. Mn in Pflanzen u. Ackererde 758.
- Pick (E. P.), Unterss. über die Proteinstoffe 343.
- Pick (S.), Die künstl. Düngemittel [1047].
- Pickardt (M.), Chemie pathologischer Ergüsse 74.
- Pickering (J. W.), Neue Kolloidsubstanzen 257.
- Pictet (A.) u. Süssdorff (G.), Derivv. d. Nikotins 677.
- Pictet (R. P.), Darst. v. Acetylen 695*.
- Pieper (C.), Entschalen v. Maische 359*.
- Pneumatische Malztrommel 590*.
- Pieper (K.), Breithleichverf. 870*.
- Pilgrim (J. A.), siehe: Perkin (A. G.).
- Piloty (O.), Totalsynthese des Glycerins u. d. Dioryacetons 319. — Aliphatische Nitroverbind. 609. 880.
- Piloty (O.) und Ruff (O.), Aliphatische Nitroverbind. 609. — Nitrosooktan 831.
- Pincussohn (L.), siehe: Pauli (H.).
- Pinette (J.), Kognak d. Handels 157.
- Pinkus (G.), Einw. v. Benzhydrazid auf Glucose 460.
- Pinner (A.), Chemie d. Atropinalkaloide 679.
- Pinnow (J.), Reduktion des m-Nitrodimethyl-p-toluidins 378. — Explosionsfigg. 433.
- Pinnow (J.) u. Koch (E.), Amidoazimido-benzol 49. — Derivv. d. p-Amidodimethylanilins 52.
- Pinnow (J.) u. Wegner (M.), Derivv. d. Tetramethyl m-phenylendiamins 377.
- Piolti (G.), Magnesit v. Caselle 405.
- Pirsson (L. V.), Das korundführende Gestein vom Yogo-Gulch 404.
- Pissarjewski (L.), siehe: Melikoff (P.).
- Pitblado (L.), Cyanidverf. 1042.
- Pitman (J. R.), Einw. v. Schwefels. auf Quecksilber 709.
- Picetti (A.) und Piccoli (R.), Amidophenol u. dessen Ester 837. 1103.
- Placet (P. E.), Reinigen von Aluminium 1183*.
- Plancher (G.), Synthese der Dihydrochinoline aus d. Indolen 463.
- Platner (G.), Hydrolyse u. Katalyse 431.
- Plotnikoff (D.), siehe: Petrenko-Kritschenko (P.).
- Podgorny (K. M.), Einw. von Jod auf pathogene Mikroben 395.
- Pöhl (A.), Physiol. und therapeutische Wrkkg. d. Spermins 267.
- Poggendorff (J. C.), Biographisch-literarisches Handwörterbuch [693].
- Pohl (E.), Kalender für stark gefeuchtete Papiere 359*.
- Pohl (J.), Wie gelangen wir zu neuen Arzneimitteln? [290].
- Polek (Th.), Rhodinolfage 463.
- Polenske (E.), Best. d. Zuckers im Fleisch u. Harn 1071. — Unters. einer Fleisch- u. Wurstarbe 1075.
- Polimanti (O.), Fettbest. 754. — Bildung von Fett nach P-Vergiftung 788.
- Politzer (B.), Schutz der Oberfläche von Metallgegenständen 589*.
- Pollak (Ch.), Gießen v. porösem Metall für Akkumulatorplatten 292*.
- Pollak (J.), Äther d. Phloroglucins u. eine Synthese d. Hydrocotins 667.
- Pomeranz (C.), Pinakolin 202.
- Pommerehne (H.), Pseudotheobromin 1132.
- Ponsot (A.), Osmotische Messungen 433. — Studien der Gleichgewichte durch d. osmotische Methode 767.
- Ponzio (G.), Oxydation des Hydrazoxims 1029. 1055.

- Pool (J. F.), Nekon, ein indisches Fischgift 520. — Donkin, eine giftige Aroidee in Surinam 520.
- Poole (H.), Best. von Fett u. Casein in Fäces 152.
- Pope (F. G.), siehe: Hewitt (J. T.).
- Porák (E.), Transport und Waschen von Gasen 1086*.
- Porter (T. C.), Flüchtigkeit des S 916.
- Posner (Th.), Kondensation von Nitromethan mit substituierten aromatischen Aldehyden 1104.
- Possetto (G.), Nachw. d. Stärkesubstanzen in der Schokolade 418. — Analyse der Basen d. vierten Gruppe u. d. seltenen Erden 634.
- Potain und Drouin, Best. sehr kleiner Mengen CO in Luft 999.
- Pottevin (H.), Verzuckerung der Stärke 1228.
- Pouget, Alkalisulfantimonite 1094.
- Pratt (J. H.), Krystallographische Beschaffenheit der Montana-Sapphire 405. — Cyanit, Zirkon u. Anorthit aus Nordkarolina 628.
- Precht (J.), Diamidooxydiphenyl, ein neuer Entwickler 99.
- Pregl (F.), Darst. u. Rkk. der Cholals. 1050.
- Preschlin (P. E.), Überziehen v. Draht u. Metallstreifen 1088*.
- Prescott (A. B.), Wismutjodide d. Pflanzenbasen 741. — Siehe: Knox (J. W. T.).
- Preston (H. L.), Eisenmeteoriten 526.
- Preußner (L.), siehe: Buddus (W.).
- Price (E. F.), Elektrischer Ofen 488*.
- Priester (H.), Schwefelfreie Zündmasse für Sicherheitszündhölzer 1048*.
- Prinz (K.), Zentrifugalapp. 872*.
- Prior (E.), Bieranalyse 138. — Untersuchungsmethoden d. Bieres 276.
- Prior (G. T.) u. Spencer (L. J.), Identität von Andorit, Sundtit u. Webmerit 1085.
- Procházka (J.), Oxydation d. Naphtalins mittels Permanganat 342.
- Procter (H. R.) und Parker (J. G.), Probeaufnahme und Analyse von Gerbmateriellen 586.
- Pröscher (F.), Beziehungen der Wachstums geschwindigkeit des Säuglings zur Zus. d. Milch 945.
- de Proposto (C.), Druckgefäße 1086*.
- Proskowetz (A.), Abfallwasserreinigung 469.
- Przibylla (K.), Tripelnitrite einiger Metalle 308.
- Pütz (G.), Läutervorrichtung f. Bierwürze 1221*.
- Pugliese (A.), Einfl. d. Erwärmung auf diastatische Fermente 265. — Einfl. der Kohlehydrate, d. Fette u. d. Leimes auf d. anorg. Stoffwechsel 266.
- Pulfrich (C.), Natriumbrenner 763.
- Purdie (Th.) u. Lander (G. D.), Einw. v. Alkalijodiden auf Silbermalat u. -laktat 930.
- Pusch (A.), Reduktion der Diphenacyl-assigs. 888.
- Putzeys (E.), Filterplatten 482*.
- Raciborski (M.), Inhaltskörper d. Lepetoms 1305.
- v. Raczkowski, siehe: Bordas (F.).
- Raczkowski (S.), siehe: Bordas (F.).
- Radziwanowski (K.) und Schramm (J.), Einfl. d. Lichtes auf d. chem. Substitution 1019.
- Ragot (J.), Vorseiden von Rohsaft auf kaltem Wege 592*.
- Raikow (P. N.), Nachw. v. Halogenen in organ. Verbb. 415. — Rosenöl 744. — Nachweis von Schwefel u. Stickstoff in organ. Verbb. 1812.
- Ramm (E.) u. Mintrop (W.), Wrkg. v. Sesamkuchen u. Sesamölfränke auf die Milchsekretion u. Butterqualität 1139.
- Ramsay (W.), Helium 1014. — Siehe: Mond (L.).
- Ramsay (W.) u. Morris (W. T.), Fergusonit 902.
- Ramsay (W.) und Travers (M. W.), Brechungsvermögen v. Luft, O, N, Ar, H u. He 429.
- Ramsay (W.) und Travers (M. W.), Homogenität d. Heliums 707.
- Ransom (J. H.), Reduktion von Äthylonitrophenylcarbonat u. o-Oxyphenylurethan 1276.
- Ranson (G.), Form zur Darst. v. Zuckertafeln od. -blöcken 592*. — Entfärbung v. Zuckersaft 755*.
- Rapp (E.), α -Acetylcumarin 381.
- Rapp (E.), siehe: Buchner (E.).
- Rappe, siehe: Rickmann.
- Raumer, Sesamöl kann nicht als Erkennungsmittel f. Margarine dienen 148.
- v. Raumer (E.), Süßweinanalyse 419.
- Rauwerda (A.), Vork. von Cytisin in Papilionaceen 280.
- de Rawton (O.), Zus. d. Hafers 76.
- Rayleigh, Dichten von Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid u. Stickoxyd 431.
- Rayman (B.) u. Sulc (O.), Inversion d. Saccharose mittels W. 608.
- de Rechter (F.) u. (G.), Vorrichtung zur Konservierung v. Leichen, Desinfizierung v. Kleidern u. Räucherung v. Nahrungsmitteln 424.
- Recoura (A.), Chromosulfochroma. 84. — Einw. v. Alkalisulfiten auf Cr-Salze 827.
- Redlich (K. A.), Krystallograph-optische Untersuchung zweier organ. Substanzen 556.

- Reich (J. A.), Darst. v. Fluoriden aus Kieselfluor., besw. Borfluorverb. 1182*.
 Reid (W. F.) u. Carle (E. J. V.), Celluloidartige Prodd. aus Nitrocellulose 1220*.
 Reik (R.), Der aus Isobutyraldehyd entstehende Glykol 208.
 Reinke (O.), Eiweiße- u. Glutintrübungen d. Bieres 157.
 Reinsch (S.), s.: Hofmann (K. A.).
 Reisch (E.), siehe: Lossen (W.).
 Reissert (A.), Darst. v. p-Nitro-m-methoxyphenylbrenztraubens. 296*. — Einw. v. Anilin auf Dioxyweins. 828. — Nitrokresolmethylester 887.
 Reissert (A.) u. Scherk (J.), Substituierte Nitrotoluole 835.
 Reitmair (O.), siehe: Meissl (E.).
 Renault (B.), Konst. d. Cannelkohlen 629.
 von Reuss (F.), Glykogengehalt d. Leber u. der Muskelsubstanz 950.
 Reuter (M.), Titration d. gebundenen Schwefels. 1307.
 Revay (N.), Elektrolytische Trennung v. Cu u. Ag, Cu und Hg und Cu und As 414. 582.
 Reverdin (Fr.), Neue Farbstoffe 867.
 Reverdin (F.) u. Kacer (K.), Wanderung d. Jodatomes bei d. Nitrierung v. aromatischen Jodderiv. 327. 714.
 Revis (C.), s.: Wood-Smith (R. F.).
 Reyehler (A.), Sulfonverb. d. Camphers 619. — Osmotischer Druck u. Kryoskopie 704.
 Reynolds (W. C.), Konz. Lsg. 827. — Kaliumdoppelcarbonate 1211.
 Rice (C. E.), Manganisalze 828. 1095.
 Richard (F.), Brenner für Formaldehydlampen 424*.
 Richards (P. A. E.), Best. v. Chlor, Brom u. Jod in Salzwässern 271. — Zink im W. 399.
 Richards (Th. W.), Beziehung des Geschmacks v. Säuren zu ihrem Dissoziationsgrad 704. — Gasgenerator 969.
 Richards (Th. W.) u. Baxter (G. P.), Atomgew. v. Kobalt 552. — Neubest. d. Atomgew. v. Kobalt 1162.
 Richards (Th. W.) u. Cushman (A. S.), Atomgew. v. Nickel 811.
 Richardson (C.), Natur u. Ursprung d. Asphalts 687.
 Richardson (F. W.), Einfluss d. Hopfens auf die Mikroorganismen 994.
 Richardson (G. M.) u. Adams (M.), Molekulargew. d. Laktimids 712.
 Riche (A.), Unters. d. Goldbronze 961.
 Richmond (H. D.), Die verbesserte Milchsäure 527. — Zus. v. Milch u. -prodd. 1072.
 Richter (G.), Einrichtung z. Verschmelzen v. Glasgegenständen 694*.
 Richter (P. F.), siehe: Löwy (A.).
 v. Richter (V.), Chemie d. Kohlenstoffverb. [422].
 Rickmann u. Rappe, Darst. v. Bors. u. Borax 1181*.
 Riebensahm (W.), siehe: Lossen (W.).
 Rieder (J.), Nachbilden v. Reliefs 647*.
 — Nachbildung v. Druckplatten 1087*.
 Riegler (E.), Neue gasvolumetrische Best. d. salpetrigen S. 139. — Empfindliche Rk. auf Ammoniak 272. — Best. des Trauben- u. Milchzuckers 800.
 Rieter (E.), Schweflige S. im Wein 644.
 Rietzl (A.), Dreiwegbahn 232*.
 Rigolot, Photoelektrische Unters. 297.
 Rijkens (S.), Naturgas im Boden d. Niederlande 412.
 Rijn siehe: Van Rijn.
 Rimbach (E.), Löslichkeit u. Zersetzlichkeit v. Doppelsalzen in W. 312.
 Rimini (E.), Nachw. v. Formaldehyd in Nahrungsmitteln 1152. — Anw. der v. L. Simon für d. Phenylhydrazin vorgeschlagenen Rk. 1152.
 Riper siehe: Van Riper.
 Ris (C.) u. Simon (C.), p-Dinitrodisulfos. 48. 839.
 v. Ritter (G.), Titrierung der Harns. 908. — Erwiderung 908.
 Ritthausen (H.), Secalin 36.
 Rivals (P.), Thermochem. Unters. über einige gechlorte Verb. d. Essigsäure-, Benzoesäure- u. Salicylsäurereihe 172.
 Roberts-Austen (W. C.), On Alloys [757].
 Robertson (S.), Vorrichtung für analytische Best. im Soxhlet'schen Extraktionsapp. 154.
 Robin, Fälschungen v. Wein 130.
 Robin (L.), Best. v. Schwefels. u. Kalk im W. 959.
 Robisch (G.), s.: Michaelis (A.).
 Roca (E.), Molekulare Umsetzungen zwischen löslichen Salzen 708.
 Rodger (J. W.) u. Brame (J. S. S.), Drehung v. Methyl- u. Äthyltartraten 930.
 Roeber (C.), siehe: Michaelis (A.).
 Röhrig (A.), Zuckerhonig 711.
 Röhrig (P.), siehe: Hülsner (Th.).
 Rölzig (H.), s.: Muthmann (W.).
 Römer (K.), Desinfektion v. Milzbrandsporen durch Phenol 995.
 Rösel (R.), Verarbeitung v. Legierungen, welche neben Silber u. Blei, Zink etc. enthalten 647*.
 Rogow (M.), Kondensationsprodd. des Piperonals, Vanillins u. Protocatechualdehyds 617.
 Röhmer (H.), Kondensationen d. Furfurols u. Furfuracroleins 712.
 Roessler (C.), Tellurverb. d. Platins 313.
 Rohde (A.), siehe: Zinke (Th.).
 Rohland (P.), Verh. einiger Salze der Platinwasserstoffs. 313. — Salzed. Platinchlorwasserstoffs. 984.
 Rohrmann (L.) u. Niederführ (H. H.), Gloverturn 966*.

- Rolla (F.), Caffeinnatriumbenzoat 678.
Rondelli (A.), siehe: Abba (F.).
Roos siehe: Van Hamel Roos.
Roscoe (H. E.) u. Schorlemmer (C.),
Treatise on Chemistry [912].
Rosenberg (J.), Darst. eines Tribromsalols 229*. — Darst. eines Tribromsalols vom Schmelzpunkt 195°. 1251*.
Rosenberg (S.), Resorption d. Nahrung 788.
Rosenheim (A.) u. Itzig (H.), Manganimolybdate 436.
Rosenheim (A.) u. Liebknecht (O.), Alkylschweflige Salze 826.
Rosenheim (O.) u. Schidrowitz (P.), Verbb. des Piperidins mit Phenolen 781. — Die Fehling'sche Leg. 417. 798.
Rosenlecher (R.), Gehaltsbest. d. rauchenden Schwefels. 1306.
Rosenstein (W.), Einfl. d. Nahrung auf d. Zuckerausscheidung 685.
Rosin (H.), Eiweißkörper im Harn 74. — Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn 968.
Rossi (U.), siehe: Carrara (G.).
Rossmarck (G.) u. Daut (H.), Acetylenentwickler 1220*.
Rost (C. E.) & Co., Seifenschneidmaschinen 1220*.
Rost (H.), Läuterbottich 758*.
Roth (O.), Mikroskopische Unters. der Butter auf Bakterien 225.
Rothbach (F.), Pombe od. Kaffernbier 856.
Rothmund (V.), Der Umwandlungspunkt einer festen Leg. 306.
Rothwell (J. E.), Der neuere Goldchlorinationsprozess 1082.
Rotmann (F.), Zuckergehalt patholog. Fl. 997.
Rougger (N.), siehe: Schulze (E.).
Rubner (M.), Milchnahrung beim Erwachsenen 845.
Rubner (M.), Heubner (O.), Bendis, Winternitz u. Wolkert, Natürl. Ernährung eines Säuglings 345.
Rudolph (H.), Die Konst. d. Materie u. der Zusammenhang zwischen ponderabler u. imponderabler Materie [857].
Rudolphi (M.), Allgemeine u. physikalische Chemie [1120].
Rübel (R.), siehe: Bredt (J.).
Rümpel (A.), Peptone in d. Rübenzuckerfabriken 1212.
Ruepp (T.), Desinfektionswert des in chem. Kleiderreinigungsanstalten verwendeten Benzins 580.
Ruff (O.), siehe: Piloty (O.).
Ruffin (A.), Cichorie, ihre Veränderungen u. Verfälschungen 1147.
de Ruzf de Lavison (H. E.), Galvanische Batterie mit Luftdepolarisation 292*.
Ruggeri (R.), s.: Tortelli (M.).
Ruhemann (S.), Einw. v. Chloroform u. alkoholischem Kali auf Phenylhydrasin 99. — B. von α -Dihydroxypyridin 946.
Ruhemann (S.) u. Browning (K. C.), Dihydroxydinikotinsäureäthylester 849. 1131.
Rumpf (Th.) u. Kleine (G.), Ausscheidung v. Ammoniak u. Ammoniumsalzen 265.
Runge (C.) u. Paschen (F.), Die Seriespektren d. Elemente Sauerstoff, Schwefel u. Selen 298.
Ruschhaupt (W.), s.: Knoevenagel (E.).
Russell (H. L.), s.: Babcock (S. M.).
Russell (W. J.), Photographische Platte 1088.
Rust (C.), Mineralw. d. Quelle „Mars“ in Plongeon 1119.
Rust (E.), Organ. Tellurverbb. 124.
Saalfeld siehe: Horwitz.
Sabbatani (L.), Cuprammonsulfat und -chlorür 928.
de Saint-Martin (L.), Bildung von CO im Blute durch Chlf. 897. — Bestimm. kleiner Mengen v. Kohlenoxyd in der Luft u. im normalen Blute 1087.
Salkowski (E.), Best. d. Alloxurbasen im Harn 274.
Salkowski (F.), Einw. d. überhitzten W. auf Eiweiß 286.
Salkowski (H.), δ -Amidovalerian 1096.
Salomon (E.), Beststrom 820.
Salomon (G.), siehe: Krüger (M.).
Salvadori (R.), s.: Nasini (R.).
Salzer (Th.), Eine Krystallwassertheorie 209. — Krystallwassertheorie und metylen. Ca 937.
Samuel (E.), s.: Manasse (O.).
Sanford (P. G.), Explosifs nitrés [912].
Sauer (A.), Neue Mineralien u. Gesteine aus d. mittleren Schwarzwalde 196. — Siehe: Hantzsch (A.).
Sauveur (A.), Mikrostruktur des Stahls u. Härtheorien 1078. 1079. 1080. — Mikrostruktur d. Stahls 1212.
Savage (W. Ch.), siehe: Halsey (F. A.).
Sawyer (H. E.), siehe: Hill (H. B.).
Saytzeff (A.), siehe: Tscherbakoff (A.).
Saytzeff jr. (M.), Methyläthyläthylen 557.
Scala (A.), Ranzidität d. Fette 499.
Schaak (M. F.), siehe: Fittig (R.).
Schadee van der Does (H.), Aufhebung der Koagulationsfähigkeit gewisser Eiweißkörper durch metallisches Silber 620.
Schäfer (J.), Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterials 1040.
Schäfer (R. W.), Basischer Gesteins v. Ivrea 1117.
Schär (E.) u. Lotsy (J. P.), Verbreitung d. Alkaloide in d. Cinchonapflanze 674.

- Schaller (R.), Messung elektr. Leitfähigkeit an verd. Legg. 976.
 Schaller (S.), siehe: Claus (A.).
 Schaposchnikoff (W.), Klassifikation d. Farbstoffe 501. — Azoniumchromogene 722. — Siehe: Kehrman (F.).
 Scharvin (W.), Oxime des Hexahydrobenzophenons und Hexahydropropionphenons 102.
 Schaum (K.), Hylotrop-isomere Körperformen 823. 1090. — Krystallisation d. unterkühlten Benzophenons 1177.
 Scheel (K.), Fernthermometer [1120]. — Siehe: Altschul (M.).
 Scheibe (A.), Naturbutter mit Sesamölrlk. 147.
 Schelonski (N. N.), Das Gold Sibiriens [757].
 Schenck (R.), Krystallinische Fil. 823.
 Scherk (J.), siehe: Reissert (A.).
 Schestakoff (P. J.), s.: Shukoff (A. A.).
 Scheuer (A.), Übervanadinsäure Salze 988.
 Scheurer (A.), Baumwollbleiche 1044.
 Scheurer (A.) u. Brylinski (A.), Bleichen v. Baumwollgeweben 1045.
 Scheurer, Lauth & Cie., Gewebe 987*.
 Scheven (W.), siehe: Kunckell (F.).
 Schey (L. T. C.), Derivate der Äthylmalons. 28.
 Schidrowitz (Ph.), s.: Rosenheim (O.).
 Schiff (F.), siehe: Herzog (J.).
 Schiff (H.), Biuret u. Biuretrk. 875. 665. — Polyaspartas. 665.
 Schiff (H.) u. Monsacchi (U.), Lösungs- ausdehnung bei Ammoniaksalzen 169. 1093.
 Schiff (R.), Scheidung d. beiden desmotropen Formen des Acetessigesters 608. — Tautomere Formen des Acetessigesters 1097.
 Schillbach (H.), siehe: Pfeiffer (Th.).
 Schiller-Tietz, Stellung u. Beurteilung d. Maltonweine 283.
 Schilling (C. H.), Vermehrte Anw. des Asbestes in d. Elektrochemie 154.
 Schimmel & Co., Ätherische Öle 258. 990.
 Schimming (G.), Erzeugung v. Wasserstoff 695*.
 Schimpff (W.), siehe: Zschimmer (E.).
 Schirm (C. C.) u. Lessing (O.), Wiedergabe plastischer Originalarbeiten 486*. — Darst. wetterfester Malfarben 543*.
 Schjerning (H.), Chemie der Proteinfällungen 148. — Proteinfällungen 783.
 Schlegel (H.), Beurteilung d. amerikan. Schweinefettes 275.
 Schloesing fils (Th.), Vegetation mit u. ohne Argon 62. — Nitrifikation im Boden 75. — Best. d. Dichte v. Gasen an sehr kleinen Volumen 594. 766. 1009.
 Schlosser (W.), Zucker, Best. im Harn 1209.
 Schlossmann (A.), s.: Walther (R.).
 Schlüter (G.), siehe: Michaelis (A.).
 Schmeisser (K.), Die Goldfelder Australiens [357].
 Schmidt (A.), Minerale d. Umgegend v. Schlaining 525. — Darst. von neutralen Blei-, Kupfer- u. dergl. Acetaten 589*. — Pressen zum Zuführen von lockerem Prefsgut 1184*.
 Schmidt (E.), Scopolamin 1194. 1199. — Ausführliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie [1120].
 Schmidt (G. C.), s.: Wiedemann (E.).
 Schmidt (H.), Abdampfen von Fetten, Ölen, Laugen etc. 1220*.
 Schmidt (K. E. F.), Experimentalvorlesungen über Elektrotechnik [1047].
 Schmidt (R.), Stoffwechselpathologie des Icterus catarrhalis 685.
 Schmiedel (M.), siehe: Hantzsch (A.).
 Schmitt (A.), Auflösen v. Jod in Ölen 1062.
 Schmitt und Hiepe, Best. der Weins., Äpfels. u. Bernsteins. in d. Weinen 225.
 Schmitz (C.), Flasche für verflüssigte Gase 423*.
 Schmitz (W.), s.: v. Pechmann (H.).
 Schmoeger (M.), Fettbest. im Rahm 538.
 Schmutz (K.), Petrogenie 135.
 Schnabel (C.), Die neue Kohlensäurequelle bei Sondra 412.
 Schnee (P.), Temperofen 484*.
 v. Schneider (B.), Das mechanische Gleichgewicht der Atome organ. Verb. 549.
 Schneider (C.), siehe: Engler (C.).
 Schneider (F.), Elektrode für elektrische Sammler 483*.
 Schneider (R.), Chromsulfid und Sulfochromite 367. — Natriumsulfochromit 1016.
 Schneidewind (W.), Aufnahme d. Salpeters. 522.
 Schnell (A.), Moselweine 283.
 Schönauf (K.), Darst. v. Fischwurstkonserven 590*.
 Scholl (R.) u. Brenneisen (M.), Einw. v. Cyankalium auf Brompikrin 1166. — Ein Begleiter d. Brompikrins 1168.
 Scholl (R.) und Escales (R.), Die salzsäuren Salze des Mono- und Dimethyl-anilins 338.
 Scholtz (M.), Einw. von o-Xylenbromid auf Amine 842. — Einfl. d. Konst. auf d. Ringbildg. 1108.
 Scholz (W.), Kohlenstoffgehalt d. Harnes fiebernder Menschen 684.
 Schoop (P.), Die Planté-Akkumulatoren [693].
 Schorlemmer (C.), s.: Roscoe (H. E.).
 Schorler (R.), Bedeutung d. Vegetation für d. Selbstreinigung d. Flüsse 398.
 Schowell (H.), Verarbeitung v. Lupinen für die Hefenfabrikation 591*.

- Schramm (J.), siehe: Radziewanowski (K.).
- Schreber (E.), Dissociation d. Stickstoffhyperoxyds 305.
- Schreib (H.), Abwässer der Ammoniak-soda-fabriken 1042. 1245.
- Schreiber (C.), Lösungsvermögen verschiedener Pflanzen in bezug auf Mineralphosphate 400.
- Schreiber (E.), Nachw. von Kryofin im Harne 686.
- Schreinemakers (F. A. H.), Amide aromatischer Sulfons. 378. — Gleichgewicht 823. — Gleichgew. im System: W., A. u. Bernsteinsäurenitril 974.
- Schroeder (E.), siehe: Muthmann (W.).
- Schroeder (P.), Unters. von Rhabarberwein u. Rhabarberextrakt 350.
- Schrott-Fiechtl (H.), Latente Färbung d. Margarine 147.
- Schryver (S. B.), Lauronols. 1170.
- Schryver (S. R.), Synthese einer Isomeren d. Camphorons. 108. 510.
- Schubert (M.), Cellulosefabrikation [587]. — Praxis d. Papierfabrikation [587].
- Schuchardt (F.) und Baudisch (H.), Zeitsünder für Minen 760*.
- Schüle (A.), Pepsinabsonderung im normalen Magen 346. — Zus. d. normalen Magensaftes 347.
- Schüle (R.), siehe: Gnehm (R.).
- Schüpphaus (R. Ch.), Explosivkörper 760*.
- Schützenberger (P.) und Boudouard (O.), Die im Monazitsand enthaltenen Yttererden 879.
- de Schulten (A.), Künstliche Darst. des Laurionits 80. — Künstliche Darst. des Phosgenits 134. — Gleichzeitige künstl. Darst. von Laurionit, Phosgenit und Cerussit 135. — Darst. krystallisierter Carbonate v. Kadmium u. Mangan 135.
- Schultze (H.), Rotationsapp. 427.
- Schulz (C. A.), Pneumatischer Verschluss für Sterilisierflaschen 758*.
- Schulz (Fr. N.), Eiweißkörper d. Hämoglobins 895.
- Schulze (E.), Umsatz d. Eiweißstoffe in d. lebenden Pflanze 68. — Umgestaltung d. jetsigen Futter- und Nahrungsmittelanalyse 754. — Verbreitung d. Glutamins in d. Pflanzen 784.
- Schulze (E.) u. Rongger (N.), Spaltungsprod. d. aus Coniferensamen darstellbaren Proteinstoffe 343.
- Schulze (E.) u. Winterstein (E.), Ein Spaltungsprod. d. Arginins 204.
- Schumacher (C.), Holländer 967*.
- Schumacher (Th.), s.: Partheil (A.).
- Schumann (K.), Morphologie einiger Drogen 520.
- Schumburg, Leistungsfähigkeit d. Muskeln 789.
- Schunck (E.), Alkoh. Gärung ohne Hefezellen 899.
- Schurig, Schicksale d. Hämoglobins im Organismus 951.
- Schuyten (M. C.), Neuer Trockenofen 164. — Doppelsalicylate v. Metallen u. Antipyrin 456.
- Schwarz (C.) und Weishut (A.), Verarbeitung v. Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlauge 1182*. — Gewinnung v. Ferromangan od. Kupfermangan 966*.
- Schwarz (L.), Oxydation des Acetons u. homologer Ketone d. Fettsäurereihe 264. — Bildg. v. Harnstoff aus Oxamina im Tierkörper 951.
- Schwarz, siehe: Valentiner.
- Schwersenski (G.) u. Caro (N.), Neuer Vorlesungsvers. 496.
- Scott-Smith (G. E.) u. Searle (A. B.), Teilung der Leffmann-Beam-Mischchen 528.
- Searle (A. B.), s.: Scott-Smith (G. E.).
- Sears, siehe: Bredt (J.).
- Seel (E.), siehe: v. Pechmann (H.).
- Secliger, siehe: Baum.
- Seidel (J.), Jodsubstitutionsprod. einiger aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren 1018.
- Seickmann (R.), Best. v. Perchlorsäure in Salpeter 632.
- Sell (W. J.) u. Dootson (F. W.), Chlorderiv. d. Pyridins 1300.
- Semichon (L.), siehe: Bouffard (A.).
- Sendtner (R.), Geheimmittel zur Verbesserung d. Kaffees 130. — Haarfärbemittel 131. — Glasur für Steingekrüge 155.
- Sernow (W.), Hexahydro-m-toluyl 494.
- Servatius (F. X.), Dichtung v. Schmelzen 695*.
- Sestini (F.), Stickstoffhaltige Verbb. im Torf u. im Erdreich 664.
- Sestini (F.) und Catani (Gh.), Zus. des Hanfes 785.
- Sewerin (S. A.), Zers. v. salpetersauren Salzen durch Bakterien 73. — Die in Miste vorkommenden Bakterien 515.
- Seyewetz, siehe: Lumière Frères.
- Seyler (C. A.), Best. d. Kohlensäure in natürl. Wässern 230.
- Sez (H.) & Cie., Acetylenentwickler 968*.
- Sharp (S. H.) u. Marcan (L.), Benutz. v. Stoffbahnen 359*.
- Shaw (A.), Nitrierte Alkohole 439. — Derivate d. primären Nitroisobutans 927.
- Shenstone (W. A.) u. Evans (W. T.), Einfl. d. Effluvia auf d. Luft 764. 1064.
- Sherman jr. (P. L.), s.: Freess (P. C.).
- Shields (J.), siehe: Mond (L.).
- Shock (H. L.), siehe: Starke (F. W.).
- Shorey (E. C.), Das hauptsächlichste Amid des Zuckerrohrs 61. — Amid de

- Zuckerrohrs 784. — Lecithine d. Zuckerrohrs 786.
- Shorter (S.) u. Stanbridge (S.), Bearbeitung v. Pflanzenfasern 359*.
- Shukoff (A. A.) u. Schestakoff (P. J.), Analyse d. Knochenfette 864.
- Sidersky (D.), Les Constantes physico-chimiques [357]. — Richtungstellung der Saccharimeterskalen 478. — Aide-mémoire de Sucrerie [698].
- Sieber (J.), Calciumcarbid 1211.
- Siebert (P. Th.), Darst. v. Glastafeln 1184*.
- Siegfried (M.), Fehling'sche Lsg. 417. — Urocaninsäure 891.
- Sielaff (H.), Alkylierung d. Isonitraminfettes. 665.
- Siemens & Halske, Behandlung von Kartoffelstärke mit Chlor 872*. — Elektrische Zündmaschine 1222*.
- Sigalas, Kritische Lösungstemperatur 699.
- Sigmund (A.), Basalte d. Steiermark 1117.
- Sigmund (W.), Demonstration der Gewichtszunahme u. B. v. CO₂ bei d. Verbrennung 980.
- Silbermann (H.), Die Seide [757].
- Silberstein (W.), Aus Holzkohle bestehende Schutzhülle f. Elektroden 483*.
- da Silva, siehe: Ferreira da Silva.
- Simkoff (A.), siehe: Hinsberg (O.).
- Simmersbach (B.), Nickelstahl 1078.
- Simmersbach (O.), Schwefelgehalt des Koks 536.
- Simon (C.), siehe: Ris (C.).
- Simon (L.), Eine Farbenrk. des gewöhnlichen Aldehyds 258. 935. — Neue Farbreaktion d. Phenylhydrazins 617. 989. — Farbenrk. d. Pyruvins. 985.
- Simonsen (E.), Spiritus aus Cellulose u. Holz 808.
- Singer (L.), Best. d. Erstarrungspunktes v. Paraffinen 1210.
- Sisley (P.), Zers. v. Gerbstoffbeizen 808.
- Sixta (F.) u. Hudec (J.), Chem. Reinigung d. Sirupe 1247.
- Sjollema (B.), Best. der citratlöslichen Phosphors. in Thomasmehlen 140.
- Smalley (F. M.), siehe: Norris (J. F.).
- Smith (A. W.), Essigunters. 636.
- Smith (C.), siehe: Cross (C. F.).
- Smith (C. E.), Prüfung v. Formaldehyd 798.
- Smith (E. E.), Best. v. Fett u. Casein in Fäses 755.
- Smith (E. F.), Einw. v. Chlorschwefel auf Mineralien 1115. — Siehe: Lenher (V.). — Siehe: Starke (F. W.). — Siehe: Wallace (D. L.).
- Smith (E. F.) u. Wallace (D. L.), Elektrolytische Best. 1068.
- Smith (I. J.), siehe: Norton (T. H.).
- Smith (R. G.), Flockung 170. 914.
- Smith (T. E.), siehe: Wheeler (H. L.).
- Smith (W. A.), Stufenweise Dissociation zweibasischer organ. Säuren 654. 767.
- Smits (A.), Korte Handleiding bij de Beoefening van de quantitative chem. Analyse [698].
- Smyth jr. (C. H.), Entstehung der Talklager d. St. Lawrence County 405.
- Smythe, siehe: Wallach (O.).
- Snape (H. L.), Einw. von Diisocyanaten auf Amidoverbb. 945.
- Soch (C. A.), Fraktionierte Krystallisation 915.
- Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Darst. v. Verbindungen aus Schwefelfarbstoffen u. Alkalisulfiten 543*. — Fraktionierte Sterilisierung von Nahrungsmitteln 590*.
- Société chimique des Usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Darst. von Saccharin 540*. — Darst. v. p-Nitrophenetol und Nitrotoluolsulfos. 1223*.
- Söderbaum (H. G.), Acetylen als quantitatives Reagens 348.
- Sörensen (S. P. L.), Anw. normalen Natriumoxalats in d. Titrieranalyse 188.
- Sörensen (N. G.), Flaschenverschlufs 359*.
- Sohn (M. D.), Einw. des Anhydrids der o-Sulfobenzoes. auf Dimethyl- u. Diäthylanilin 117. — Derivv. d. o-Sulfobenzoesäureanhydrids 1105.
- Soldaini (A.) u. Berté (E.), Entdeckung v. Verfälschungen d. Citronenöls mittels Terpentinsöls 1151.
- Soltan (P.), Unters. v. Margarine und Butter auf Sesamölgehalt 224. — Nachw. v. Sesamöl in Margarine u. Butter 224. 1069. — Paraffinöl 869. — Kennzeichnung d. Margarine 1038.
- Son, siehe: Van Son.
- Sonnemann (A.), s.: Hasselmann (F.).
- Sonstadt (E.), Dissociation von Kaliumplatinchlorid in verdünnter Lsg. u. Darst. v. Platinmonochlorid 709. — Zers. von AuCl₃ 774.
- Sorauer (P.), Neue Kartoffelkrankheit 1039.
- Sostegni (L.), Farbstoffe d. roten Trauben 61. — Analyse v. Kupfersalzen 580.
- Spaeth (E.), Nachw. künstl. Färbung 850. — Best. eines Zusatzes v. Neutralisationsmitteln im Biere 419. — Scheidetrichter 761.
- Spalteholz (W.), Best. v. Phenolen in Desinfektionsmitteln 532.
- Spencer (G. L.), Handbook for Chemists of Beet-sugar Houses [693].
- Spencer (J. G.), Darst. eines Kohlehydrates 624.
- Spencer (L. J.), s.: Prior (G. T.).
- Sperber (J.), Chemisch inaktive Elemente 656.
- Speyers (C. L.), Molekulargeww. einiger Kohlenstoffverbb. in Lsgg. 705.

- Speyers (L. C.), Textbook of physical Chemistry [912].
- Spiefs (A.), Gießform für Akkumulatorplatten 488*.
- Spivey (W. T. N.), s.: Wood (T. B.).
- Sprankling (Ch. H. G.), Ketolaktone u. ihre Homologen 24.
- Spring (W.), Färbung d. W. 410.
- Stadelmann (E.), Kreislauf d. Galle im Organismus 261.
- Stahl (A. F.), Naphtaquellen von Temir-Chan-Schura 629.
- Stahl (W.), Gewinnung von zinkhaltigen Farbstoffen u. Blancfix bei Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände 856.
- Stammer (K.), Jahresbericht üb. Zuckerfabrikation [290].
- Stanbridge (S.), s.: Shorter (S.).
- Starke (F. W.), Shock (H. L.) und Smith (E. F.), Konst. d. Arsenkieses 406.
- Stafsfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg, Aktien-Gesellschaft u. R. Barge, Trennung v. Benzoesäuresulfid v. p-Benzoesulfaminsäure 1228*.
- Stavenhagen (A.), Gärungserscheinungen 395.
- Steiger (E.), Einführung in d. chem. Praktikum [587].
- Stein (R.), Salicylsulfos. als Reagens zum Nachw. d. Albumins im Urin 225.
- Steinitzer (F.), s.: Werner (A.).
- Steinlen (R. L.), Vakuumfraktionierapp. 817.
- Steinwehr (H.), s.: Küster (F. W.).
- v. Stejskal (K.), s.: Kolisch (R.).
- Stephan (C.), Pharmakognostische Tabelle [422].
- Stephan (K.), s.: Gildemeister (E.).
- Sterbhus (A. N.), Prefsmundstücke 1222*.
- Sterling Company Limited, Brennen v. Gasglühlichtkörpern 1221*.
- Stiegelmann, Nitrosoalphyhydroxylamine 1111.
- Stiel (W. F.), Darstellung v. Emailleplatten 294*.
- Stier (E.), Alkaptonurin 901.
- Stift (A.), Rolle d. Pentosane in d. Rohzuckerfabrikation 354. — Anw. v. H₂O, zur Klärung v. Zuckerlagg. 855. — Einw. von Formaldehyddampf auf d. Keimung v. Zuckerrübensamen 895. — Best. der Pentosane 907. — S.: Komers (K.).
- Stockman (R.), Ausscheidung d. Gerbs. im Harn 263.
- Stockmann (R.), s.: Dunlop (J. C.).
- Stockwell (B. M.), s.: Young (G.).
- Stöber (F.), Eine empfindliche Quarzdoppelplatte 76. — Einfaches Theodolitgoniometer 77.
- Stölzle (W.), Eisschrank 646*.
- Stoermer (F.), Waschapp. für Amalgam 1180*.
- Stoermer (R.) u. Franke (M.), Morpholinderivv. 1128.
- Stokes (A. W.), Nachw. v. Gelatine im Rahm 224. — Neues Milchpräservativ 399. — Neues Milchverfälschungsmittel 400.
- Stokes (H. N.), Chloronitride d. Phosphors 13.
- Stoklasa (J.), Nitraginfrage 521. — Alinit 789. 996.
- Stokvis (H. B. J.), Bedeutung d. Biuret-rk. im Menschenharn 263.
- Stolz (F.), Darst. von 1-Phenyl-2-alkyl-3-methyl-5-pyrazolon 812*.
- Stood (A.), Titration d. Bittermandels 534.
- Stortenbecker (W.), Elektrolyt. Trennung von Cd u. Fe 961.
- Strassmann (E.), Einw. v. Cyanessigsäure auf Isovaler- u. Propionaldehyd 664.
- Straufs (H.) u. Stargardt (K.), Taktadiastase 789.
- Streich (H.), Gerbverfahren 487*.
- Stroebe, Best. d. Acidität d. Harnes 641.
- Stschukarew (A.), Thermodynamik der Verteilung 1156.
- v. Stubenrauch (A. R.), Darst. eines Sprengstoffes 760*.
- Studer (B.), Nachw. v. Aceton im Harn 1152.
- Stutzer, Best. d. Albuminoidstickstoffes in Getreide u. Futtermitteln 219.
- Stutzer (A.), Das Verhältnis d. denitrifizierenden Bakterien zu einigen Kohlenstoffverbh. 517. — S.: Hartleb (R.).
- Stutzer (A.) u. Hartleb (R.), Unters. über das im Alinit enthaltene Bakterium 748.
- Susis (E.), siehe: Ehrmann (E.).
- Sudborough (J. J.) u. Feilmann (M. E.), Bildg. u. Verseifung v. Estern 321. — Rückflusskühler 425.
- Sudborough (J. J.) u. Lloyd (L. L.), Esterifizierung substituierter Äkryle 322. — Stereochemie ungesätt. Kohlenstoffverbh. 779.
- Sulc (O.), siehe: Rayman (B.).
- Sullivan (G.), s.: Kastle (J. H.).
- Sulman (H. L.) u. Teed (F. T.), Salzman-Teed-Prozess 534.
- Sulzbach (G.), Selbstzündler für Glühlichtbrenner 487*.
- Sussdorff (G.), s.: Pictet (A.).
- Sutherland (W.), Ursachen d. osmotischen Druckes 82.
- Swarts (F.), Manipulations chimiques [757].
- Swaving (A. J.), Anw. d. Refraktometers für d. Butterunters. 352.
- Sykes (W. J.), Principles and Practice of Brewing [290].
- Sykora (J.), Wärmeaustauschvorrichtung 428*.
- v. Sztankay (A.), Diuretin und dessen chem. Struktur 1281.

- Täuber (E.), Darst. v. Homatropin 813*.
— S.: Aubert (A.).
- Täuber (E.) u. Walder (F.), Bismarckbraun 246.
- Tafel (J.), siehe: Fenner (G.).
- Takamine (J.), Diastatische Substanzen aus Pilzkulturen 998. — Diastatische Stoffe in Cerealien 994.
- Talmone (M.), Röstvorrichtung 424*.
- Tambach (P.), Wertbest. d. Tannalbins 222.
- Tambor (J.) und Wildi (F.), N-haltige Abkömmlinge des Benzalacetophenons 838.
- Tammann (G.), Dampfspannung v. Hydraten 302. — Gew. v. Homologen des Naphthalins aus Erdöl 812*. — Unterkühlte Fl. 979.
- Tams siehe: Wallach (O.).
- Tanatar (S.), Zu A. A. Jakowkin's Theorie 491.
- Tangl (F.) und Zuntz (N.), Einw. der Muskelarbeit auf den Blutdruck 896.
- Tanret (C.), Wrkg. v. Ammoniak auf d. *Aspergillus niger* 71. — Unterss. über d. Pilze 71.
- Tassilly, Basische Magnesiumsalze 179.
- Tauer u. Bornstein, Anw. von Glaskörpern mit rauher Oberfläche z. Klären v. Bier 591*.
- Taverne (H. J.), Nitrierung des Benzoesäuremethylesters 938. — Trennung d. o- u. m Nitrobenzoes. 939.
- Taylor (A. E.), Fällung v. Salzen 171.
- Tchugaeff (L.), Optische Aktivität 875.
- Teed (F. T.), s.: Sulman (H. L.).
- Telle (F.), Best. d. gebund. Schwefels. 793.
- Tereschtschenko (N. A.), s.: Kubarew (G. W.).
- Termier (P.), Krystallform d. Lithiumborates 434. — Zinnober u. Onofrit von Quen-Shan-Tschiang 523.
- Terrasse (G. L.), s.: Orndorff (W. R.).
- Terrat (P.), Prüfung d. Diastase aus Gerste 267.
- Teyxeira (G.), Teerfarbstoffe 288. 586. 965.
- Thalwitzer (R.), Gewinnung reiner Kohlena. aus Gasgemischen 483*.
- The Economical Refrigerating Company, Regelung d. Temperatur von Kältemaschinen 298*.
- The Grafts Manufacturing Company, Egreniermaschine 967*.
- Theisen (E.), Trockenvorrichtung 646*.
- The O. S. Kelly Company s.: Cadwgan (Th. E.).
- The Publishing Advertising and Trading Syndicate Limited, Darst. v. luft- und fettgedichtem Papier 160*. — Dichtungstoff 695*.
- Thesen (J. E.), Isokreatinin 38.
- Thiele (J.) u. Osborne (W.), Derivv. d. Prozans 58.
- Thiemann (F.), Abdampfen, Verkohlen u. Veraschen 291*.
- Thies (B.), Färbvorrichtung 1256*.
- Thomas, Wrkg. narkotischer Stoffe auf das Blut 950.
- Thomas (O.) u. Warcollier (G.), Malzpepton 1202.
- Thomas (V.), Halogenmetallsalze 599. 1094. — Chlorierende Einw. d. Eisenchlorids 1229.
- Thoms (H.), Vork. v. Cholin u. Trigonellin in Strophantussamen 742. — Cholin u. Trigonellin 849. — S.: Holfert (J.).
- Thomsen (J.), Atomgew. d. Aluminiums 810. — Abtrennung v. Helium 656.
- Thorne (L. T.) u. Jeffers (E. H.), Best. d. W. im Invertzucker 1002.
- Thorpe (J. F.), s.: Perkin jr. (W. H.).
- Threlfall (R.), Behandlung v. sulfidischen Erzen 280.
- Threlfall (R.) u. Martin (F.), Studium d. Sauerstoffs bei niedrigen Drucken 174.
- Thudichum (J. L. W.), Urobilin 263.
- Tickle (Th.), s.: Colli (J. N.).
- Tilliére (Ch.), siehe: Massan (Ch.).
- Timme (C. A.), Elektrischer Ofen f. Darst. künstl. Zähne u. Gaumenplatten 646*.
- Tingle (A.), siehe: Japp (F. R.).
- Tingle (J. B.), Fehling'sche Lsg. 751. — Einw. v. Äthylloxalat auf Campher 1112.
- Tiszczenko (W. E.), Einw. v. Aluminiumamalgam auf Alkohole 91.
- Tivoli (D.), Polenten 855.
- Toldt (F.), Die Chemie d. Eisens [291].
- Tollens (B.), siehe: v. Feilitzen (H.).
- Tollen (B.), siehe: Weber (K.).
- Tolloczko (S.), Oxydation d. Mentho- menthens 105.
- Tombeck (T.), Verbb. v. organ. Basen mit O-haltigen Salzen 989.
- Tommasi (D.), Naszierender Wasserstoff 165. — Theorie d. Kette mit Kohlen- elektroden 166. — Formulaire physico- chimique [422].
- Torelli (P.), Airoil 857.
- Tornoß (H.), Spektrometrisch-ärzometri- sche Bieranalyse 270.
- Tortelli (M.) u. Ruggeri (R.), Erken- nung von Cottonöl 860.
- Traube (H.), Krystallmessungen 670.
- Traube (J.), Osmotischer Druck u. elek- trolytische Dissociation 301. 598. — Molekulargeww. fester Stoffe 597. — Erwiderung an Herrn H. Jahn 598.
- Traube (W.), Anlagerung d. Cyans an Natriummalonsäureester 604. — Syn- thesenstickstoffhaltiger Verbb. mit Hilfe d. Stickoxyds 668.
- Traube (W.) u. Hoffa (E.), Hydrazino- essigs. 618.
- Travers (M. W.), s.: Ramsay (W.).
- Treubert (F.), siehe: Vanino (L.).

- Treumann (J.), Rostschutzmittel 179. 435.
— Best. d. Flammpunktes in Mineral-
schmierölen 153. — Dichtungsmittel für
Fahrradpneumatik 1042.
- Treupel (G.), s.: Vis (G. N.).
- Trillat siehe: Adrian.
- Trillat (A.), Desinfektionslampe zur
Bildg. v. Formaldehyd 1181*.
- Trillich (H.) u. Göckel (H.), Kaffee u.
Kaffeessurrogate 639.
- Tröger (J.), siehe Beckurts (H.).
- Tröger (J.) u. Ewers (E.), Einw. v. Zink-
hydroxyd, besw. Kadmiumhydroxyd auf
schwefelsaures Ammon 658.
- Troeger (J.) u. Grothe (W.), Die beiden
Thiosulfons. d. Naphtalins, sowie o-To-
luolthiosulfons. 392.
- Troeger (J.) und Hornung (V.), Einw.
von alkoholischem Kaliumsulfid und Ka-
liumsulphydrat auf asymmetrische Dibrom-
substitute von Sulfonen 391.
- Trümpy (F.), siehe: Graebe (C.).
- Tscherbakoff (A.) und Saytzeff (A.),
Einw. d. Schwefels. auf Elaidins. 557.
- Tscherniac (J.), Darst. d. Monobrom-
nitromethans 18. — Oxydation d. Naph-
talins 620.
- Tschernitschek (F.), Kandispotten 360*.
- Tunnicliffe (F. W.), Wirkg. d. Piperi-
dinguajakolats 789.
- Turnbull (A.), siehe: Frankland (P.).
— Siehe: Jacobson (P.).
- Turner (A.), Das Problem d. Krystalli-
sation [422].
- Tutton (A. E.), Zusammenhang zwischen
krystallographischen Eigenschaften von
isomorphen Salzen und d. Atomgewicht
d. darin enthaltenen Metalle 77.
- Uhlenhut, siehe: Brieger (R.).
- Ulke (T.), Verarbeitung d. Elektrolyten
in amerik. Kupferwerken 353.
- Ullmann (M.), Düngung der Gerste mit
Superphosphat 1240. — Düngungsver-
s. mit entleimtem Knochenmehl 1240.
- Ulzer (F.), Ausföhrung der Säure-, Ver-
seifungs- u. Jodzählbest. in d. Analyse
d. Fette 150.
- Umbgrove (H.) u. Franchimont (A.
P. N.), Äthylnitramin und Derivv. 373.
— Zwei Isomere d. Methyläthylnitramins
374.
- Umney (C.), Handelsorten v. Fenchel 130.
- Urbain (E.), Einw. d. schwefligen S. auf
reine Zuckerlagg. 354. — Elektrohydro-
sulfitation 642.
- Urbain (G.), Fraktionierung der Ytter-
erden 879. 1265. — Natur des Didyms
1265.
- Vaillant (V.), Einw. von Ammoniak auf
Dithioacetylaceton 885.
- Valenta (E.), Entwickler 1044. — Siehe:
Eder (J. M.).
- Valentiner u. Schwarz, Malarin 856.
1062. — Darst. im Kern fluorierter aro-
matischer Verbh. 1224*.
- Valeur (A.), Chinone und Hydrochinone
207. 451. — Bildungswärme einiger
Chinone v. hohem Molekulargew. 1191.
— Chinonoxime 1232.
- Van Aubel (E.), Beziehungen zwischen
d. chem. Zus. u. einigen physik. Eigen-
schaften d. Fil. 170.
- Van Brenkeleveen (M.), Nachweis von
Perchloraten im Chilesalpeter 960.
- Vandenberghes (A.), Darst. v. Haloiden.
916.
- Van den Berghe (J.), Fälschungen in
Belgien 581.
- Van der Does, siehe: Schadee van
der Does.
- Vandervelde (A. J. J.), Zers. halogeni-
sierter Verbh. unter d. Einfl. verlängerten
Kochens 438. — Chem. Physiologie des
Baumstammes 466. — Phenoxysäure 968.
- Van Dijken (B.) u. Jorissen (W. P.),
Tijdschrift voor toegepaste Scheikunde
en Hygiene [587].
- Van Ekenstein (A.), Carbinose und α-
Mannose 35.
- Van Eyk (J.), s.: Bettink (H. W.).
- Van Hamel Roos und Harmens.
Fälschungen in Holland 855.
- Vanino (L.) u. Treubert (F.), Best. d.
Quecksilberoxydsalze 144. — Trennung
v. Quecksilber- u. Wismutsalzen 689.
- Van Laar (J. J.), Fehlerquelle bei d.
Best. d. Dissociationswärme v. Elektro-
lyten 305. — Allgemeine Gültigkeit des
Verdauungsgesetzes 653.
- Van Leent (F. H.), Einw. von Salpetersäure
auf Sn 924.
- Van Maarseveen (G.), siehe: Gold-
schmidt (H.).
- Van Rijn (J. J. L.), Neuer Schüttelapp. 1.
- Van Rijn (W.), Auftreten v. Stereocen-
mern bei einigen Piperazin- u. Äthyl-
diaminderivv. 380. 727. — Die Stereo-
chemie d. Stickstoffs [757].
- Van Riper (D. R.), Ofen z. Verbrennen
photographischen Papiers 592*.
- Van Son (A.), Abkömmlinge d. Tropen
740.
- Van't Hoff (J. H.), Vorlesungen über
physikalische Chemie [912].
- Van't Hoff (J. H.) u. Dawson (H. M.),
Racemische Umwandlung des NH₄-
malats 985.
- Van Waveren (Th.), Darst. von Chlor-
Brom- u. Jodsalicyls. 499. — Helicin 511.
- Vaubel (W.), Benzolkern 43. — Elektro-
lytische Darst. v. Chloraten, Bromaten,
Jodaten, sowie Hypochloriten 1259. —
Siehe: Alefeld (F.). — S.: Blum (F.).

- Vaudin (L.), Beurteilung d. Frische der Milch mittels Indigolsg. 350.
- Vedrödi (V.), Best. des Kupfers in den Vegetabilien 635. — Feinheitsbest. der Mehle 805.
- Veley (V. H.) u. Manley (J. J.), Leitfähigkeit v. Salpeters. 428.
- Venable (F. P.), Revision d. Atomgew. d. Zirkoniums 708. — Luftbad 1049.
- Venable (F. P.) und Belden (A. W.), Fl. Phosphor 1094. — Zirkondioxyd 1095.
- Vereinigte chem. Fabriken zu Leopoldshall Aktienges., Darst. von Alkalinitriten 966*.
- Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Darst. von Vanillin-phenetidin 1251*.
- Vereinigte Gummiwarenfabriken Harburg-Wien, Weich- und Hartgummifabrikate 695*.
- Verley (A.), Tertiäres p-Butyltoluol 450. — Darst. aromatischer Ketone u. Aldehyde 715. — Einw. v. Acetylchlorid auf Phenylacetat 715.
- Verneuil (A.), siehe: Wyruboff.
- Vértess (J.), Übelständ. Acetyls 1046.
- Vidal (H. R.), Darst. d. Cyanverb. 542*. — Darst. v. p-Amidophenol 813*.
- Vieille, siehe: Berthelot.
- Vieth (P.), Verkäsen v. Milch 952.
- Vigo (G.), Ganggesteine d. Scalvethales 1117.
- Villiers (A.) und Bertault (M.), Milch, Best. d. Verd. 1151. — Milchunters. 1248.
- Vincent (C.) und Delachanal, Biolog. Darst. v. Lävulose aus Mannit 84.
- Viola (C.), Homogenität 627.
- Violette (C.), Analyse d. Handelsbutter 1204. 1811.
- Vis (G. N.) und Treupel (G.), Verdaulichkeit einiger Eiweißpräparate 998.
- Vitale (C.), siehe: Peratoner (A.).
- Vitali (D.), Jod im Harn 949. — Harns. u. Murexidrk. 665. 1051. — Anw. v. Calciumcarbid zur Darst. von absolutem Alkohol 1225.
- Vivier (M.), Analyse et Essai des Matières Agricoles [422].
- Vlček (W.), Darst. v. Bekleidungsplatten aus Thon 1184*.
- Voelkel (A.), siehe: Bohm (P.).
- Vogel (G. H.), Gärbottich-Kühlschlange 758*.
- Vogel (H.), Malaische Pfeilgifte 132.
- Vogel (H. W.), Handbuch d. Photographie [857].
- Vogtherr (M.), Neue Laboratoriumsapparat 1.
- Voigt (C. H.), Aufstreichen auf Papier 1288*.
- Voigt (W.), Die fundamentalen physikalischen Eigenschaften d. Krystalle [1047].
- Voit (E.) und Krummacher (O.), Fettbest. 479.
- Voitländer (F.), Stanzöl 159*.
- von der Linde (H. W.), Einbinden von feinverteiltem Zinnoxid 485*.
- Vongerichten (E.), Ammoniumbasen aus d. Gruppe des Morphins 118. — Stickstofffreie Spaltungsprodd. d. Morphins 464.
- Votocek (E.), siehe: Andrlik (K.).
- Vreven, Empfindlichkeit d. Marne'schen Probe auf Alkaloide 636. — Nachw. v. Atropie u. Hyoscyamine im Harn 225.
- de Vrij (J. E.), Chinolog. Studien 1243.
- Wacker (L.), Fleischkonservierung 1146.
- Weddell (J. J.), Vorlesungsversuche mit Indikatoren 915.
- Wade (J.), Introduction to the study of Organic Chemistry [693].
- Wade (J.) u. Panting (C.), Darst. von Hcy und CO 826. 1095.
- Wagener (J.), Glasgefäße mit Verschlussrinne 294*.
- Wagner (P.), Bewertung d. Düngephosphate nach ihrem Gehalt an citratlöslicher Phosphors. 220. — Schäd. Wirk. d. Chlorsalpeters 400.
- Wahl (A. R.), siehe: Green (A. G.).
- Wald (F.), Eine sehr merkwürdige Erscheinung 169. — Elementare chem. Betrachtungen 432. — Verb. v. Substitution 972.
- Waldemann (C.), Räuchern v. Aalen u. ähnlich gestalteten Fischen 590*.
- Walden (P.), Ein neues, die DrehungsgröÙe steigerndes Mittel 168. — Stereoisomere Chlorbrombernsteins. 196. — Gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden 299. — Optisches Verhalten des Tannins 299.
- Walden (P.) u. Lutz (O.), Umwandlung optischer Antipoden 196.
- Walden (P. T.), siehe: Wheeler (H. L.).
- Walder (F.), siehe: Täuber (E.).
- Walker (J.), Der neue Dualismus in der Chemie 81.
- Walker (J.) u. Wood (J. K.), Darst. v. festem Ammoniumcyanat 1293.
- Walker (J. W.), siehe: Judson (W.).
- Walker (T. L.), Best. trikliner Mineralien durch Ätzfigg. 1114.
- Wallace (D. L.), siehe: Smith (E. F.).
- Wallace (D. L.) u. Smith (E. F.), Elektrolytische Best. v. Kadmium 146.
- Wallach (O.), Pulegens. 574. — Fenchonderivv. 575. — Tabellen zur chem. Analyse [758].
- Wallach (O.), Böker und Tams, Neue Verb. aus Methylhexanon 574.
- Wallach (O.) und Borsche (W.), Sulfonate cyclischer Ketone 888.

- Wallach (O.) und Laufer (H.), Ketone $C_{15}H_{16}O$ aus Terpinennitrit 572.
- Wallach (O.) u. Löhr, Reduktionsprodd. d. Carbons u. Eucarbons 572.
- Wallach (O.) und Smythe, Ein neuer isomerer Campher aus Pinen 578.
- Wallach (O.) und Werner (O. T.), Isomerie in d. Mentholreihe 570.
- Waller (A.), Trennung von Kadmium u. Zink, Zink und Kobalt und Antimon u. Zinn 145.
- Walter (J.), Vakuumtrockner 424*.
- Walter (K.), Formaldehyd als Desinfektionsmittel 396.
- Walther (R.), Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 789. — S.: Zwingenberger (O.).
- Walther (R.) und Schlossmann (A.), Neue Methode d. Desinfektion 1032.
- Warcollier (G.), siehe: Thomas (O.).
- Ward (H. A.), Vier neue australische Meteoriten 630. 629.
- Warnecke (G.), Darst. pharmazeutischer Präparate 217.
- Warren (C. H.), s.: Wheeler (H. L.).
- Waveren, siehe: Van Waveren.
- Weber (F.), siehe: Hintz (E.).
- Weber (H. A.), Wurzelknöllchen bei Wasserkultur 791.
- Weber (K.) und Tollens (B.), Formaldehyd- oder Methylenderiv. einiger mehrwertiger Alkohole und Säuren der Zuckergruppe 559. — Einw. von Formaldehyd auf Harns. 560.
- Weber (K. O.), Analyse vulkanisierter Kautschukwaren 1076. — Vulkanisation wasserdichter Stoffe 1217.
- Wedekind (E.), Oxydation der sich vom Acetyl, Benzoyl u. Methan ableitenden Formacylverb. 895. — Bildungsweisen des p-I-Nitrodiphenyltetrazols 847. — Einw. von Diphenyltetrazochlorid auf Acetessigs. und Benzaldehydphenylhydrazons. 1172. — Schmelzpunktregel-mäßigkeiten stickstoffhaltiger Fünfringe 1258. — Abbau des Diphenyltetrazols zum Bladin'schen N-Phenyltetrazol 1270.
- Wedemeyer (K.), Stickstoff best. nach Kjeldahl-Gunning 416.
- Weger (M.), Sikkative und Firnisse 286. 287. 868.
- Weglin (F.), siehe: Noelting (E.).
- Wegner (M.), siehe: Pinnow (J.).
- Wegscheider (R.), Esterbildg. 171. — Dimorphie d. α -Hemipinmethylesters. 213.
- Wehmer (C.), Zwei weitere, freie Citronens. bildende Pilze 269.
- Wehrenfennig (E.), Wasserreinigungsapp. 1181*.
- Wehrmann (C.), Toxische u. antitoxische Eigenschaften d. Blutes u. d. Galle der Schlangen u. Vipern 182.
- Weibull (M.), Geoditischiefer aus dem südlichen Dalekarlien 408.
- Weichmann (J.), Erzeugung v. Kiefenadel- u. dgl. Dämpfen 646*.
- Weinland (R. F.) und Alfa (J.), Ein Fluorsulfat und ein Fluorphosphat des Kaliums, resp. Rubidiums 599.
- Weinmann (J.), Einw. v. Schwefelkohlenstoff auf Dimethylanilin 1028.
- Weinschenk (E.), Neuer Bestandteil einiger Meteoriten 1120.
- Weinstein (B.), Physik u. Chemie [758].
- Weinwurm (S.), Best. v. Weizenmehl im Roggenmehl 641.
- Weisberg (J.), Best. d. Zuckers in den Rüben 909.
- Weise, siehe: Konacher (F.).
- Weishut (A.), siehe: Schwarz (C.).
- Weiss (G. H.), Darst. von sekundären Disazofarbstoffen aus Carbonyl-m-diamidosalicyls. 358*.
- Weiss (J.), Bildung von Zucker aus Fett 898.
- Weißbach (H.), Benzolazocyanessigester 1031.
- Weißer (B.), Filter für d. Schmieröl bei Kältemaschinen 293*. — Sättigung und Reinigung der vom Gefrierer kommenden Salzsole 293*.
- Wendt (G.), und Lehmann (J.), Darst. v. Sulfoss. d. aliphatischen Kreosotester 160*.
- Wenger (G.), Chemie und Technik im Fleischergewerbe [693].
- Wentzky (O.), Prüfung von Natriumchlorid, Natriumbromid und Kaliumbromid auf Jod 752.
- Wenzel (F.), Best. v. Acetylgruppen in organ. Verb. 273.
- Werder (J.), Refraktometer in d. Wachst. 477. 531.
- Werner (A.), Konstitution anorganischer Verb. 770. 921. 1164.
- Werner (A.), Beddow (F.), Baselli (A.) und Steinitzer (F.), Kobaltammoniakverb. 770.
- Werner (A.) und Grüger (H.), Sulfokobaltamminverb. 1164.
- Werner (A.) und Mylius (A.), Oxykobaltische und Anhydrokobaltische 921.
- Werner (O. T.), siehe: Wallach (O.).
- Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktiengesellschaft, Sprengstoff 1048*.
- Westmoreland (J. W.), Analysenreines Kupfer 1081.
- Wetter (A.), siehe: Kehrman (F.).
- Wetzke (Th.), Analyse der schwedischen Magneteisenerze 144.
- Whatmough (W. H.), siehe: Leas (B.).
- Wheeler (H. L.), Bromderivate des 2,3-Dimethylbutans 710.

- Wheeler (H. L.) und Barnes (B.), Ag-Sals der 4-Nitro-2-aminobenzoës. 938.
- Wheeler (H. L.), Smith (T. E.) und Warren (C. H.), Diacylanilide 58.
- Wheeler (H. L.), Walden (P. T.) und Metcalf (H. F.), Acylimidoester 568.
- Whitney (W. R.), siehe: Noyes (A. A.).
- Wicke (W.), Neuerungen an Polarisationsapp. 594.
- Widman (O.) und Cleve (A.), 3-Oxy-1,2,4-triazol 845.
- Wiede (O. F.), Alkalisalze d. Überchroms. 920.
- Wiedemann (E.) und Schmidt (G. C.), Die gefärbten Alkalihalogenide 697.
- Wiedhan (O.), Vorrichtung zur Entleerung von Melassebehältern und dergl. 591*.
- Wiener (H.), Glykokoll als intermediäres Stoffwechselprod. 628.
- Wijs (J. J. A.), Hübl'sche Jodadditionsmethode 1066. — Jodadditionsmethode 1242.
- Wilderman (M.), Best. v. Gefrierpunkten in sehr verd. Lsg. 297. — Dalton's Gesetz in Lsgg. 1153. — Prüfung von van't Hoff's Konstanten in sehr verd. Lsgg. 1159.
- Wildi (F.), siehe: Tambor (J.).
- Wiley (H. W.), siehe: Krug (W. H.).
- Wiley (H. W.) und Bijelow (W. D.), Verbrennungswärmen von Cerealien u. Prodd. 1066.
- Wiley (H. W.) u. Krug (W. H.), Stärkebest. 1072.
- Will (H.), Alkoholische Gärung ohne Hefezellen 69. — Proteolyse durch Hefen 1141.
- Will (W.) und Lenze (F.), Nitrierung v. Kohlehydraten 441.
- Willemer (H.), Beschaffenheit d. Isarw. 397.
- Willgerodt (C.), Jodiniumverb. 1229.
- William (P.), siehe: Moissan.
- Williams (R. P.), Elements of Chemistry [912]. [1047].
- Willstätter (R.), Konst. d. Tropins 113. — Darst. des Dihydroanhydroecgonins 228*.
- Wilson (J. A.), Ein verbesserter Überhitzer für Laboratoriumszwecke 593.
- Windisch (W.), Bild. und Verbleib des Furfurols im Brauereibetriebe 1218.
- Winkler (F.), Nachw. freier Salzs. im Mageninhalt 348.
- Winteler (F.), Bildg. v. Perchloraten d. Alkalien und alkalischen Erden durch Elektrolyse 551. — Metallniederschläge 584. — Vermeintlicher aktiver Zustand der durch Elektrolyse dargestellten Gase 585.
- Winter (J.), Erstarrungspunkt der Milch 399.
- Winternitz, siehe: Rubner (M.).
- Winternitz (H.), Jodfette 896.
- Winterstein (E.), siehe: Schulze (E.).
- Wirtz (G.), Kaffeeefälschung 1147.
- Wislicenus (J.), B. carboxylierter Verb. aus 1,5- und 1,6-Diketonen 888.
- Wislicenus (W.), Kupferverb. d. Dicarboxylglutakonsäureesters 605.
- Wislicenus (W.), Goldstein (K.) und Münzesheimer (M.), Konst. d. Oxaläxvulinsäureesters 1101.
- Wislicenus (W.) u. Kiesewetter (M.), Homologe d. Oxalessigesters 660.
- Wislicenus (W.) und Münzesheimer (M.), CO-Spaltung d. Oxalessigesters 928.
- Witt (O. N.), Desinfektion mit d. Formaldehyddampe 580.
- Witt (O. N.) u. Dedichen (J.), Anilinazo- α -naphthol 109.
- Witter, Trennung d. Silbers vom Golde 635.
- Witter und Zuschlag, Trennung des Silbers vom Golde 155.
- Wöschler (A.), Die basischen Farbstoffe in Verb. mit Diaminfarben 645.
- Wohl (A.) u. List (E.), Abbau d. Galaktose 372.
- Wohlwill (E.), Goldscheideung 910. 1042.
- Wolf (S.), Darst. v. Löschpapier, Filtrierpapier u. weichem Faserpap. 1222*.
- Wolff (E.), Düngerlehre [291].
- Wolff (P.), Ätzen v. Azofarben 359*. — Reinigung d. Acetyls 1045.
- Wolffenstein (R.) und Bandow (E.), Darst. von Hydrocotarnin aus Cotarnin 540*.
- Wolfmann (J.), Abwässerreinigung 470.
- Wolfs (H.), siehe: Bülow (K.) 941.
- Wolmann (L.), s.: v. Pechmann (H.).
- Wolpert, siehe: Rubner (M.).
- Wood (J. K.), siehe: Walker (J.).
- Wood (P. J.), siehe: Perkin (A. G.).
- Wood (T. B.), siehe: Adie (R. H.).
- Wood (T. B.), Spivey (W. T. N.) und Easterfield (T. H.), Cannabinol 948.
- Woods (C. D.), siehe: Atwater (W. O.).
- Wood-Smith (R. F.), Bakteriologie der Hefe 1141.
- Wood-Smith (R. F.) und Revis (C.), Best. d. Gallusgerbs. 801.
- Woodworth (E. H.), s.: Noyes (A. A.).
- Woolcott (G. H.), s.: Matthews (C. G.).
- Worms (W.), Einw. v. H_2PO_4 auf Albumine 893.
- Worstell (R. A.), Nitrierung d. Paraffine 926.
- Worstell (R. A.) u. Burwell (A. W.), Zers. d. Heptans u. Oktans 189.
- Wortmann (A.), Best. des Milchsuckers in d. Milch auf polarimetrischem Wege 478.
- Woy (R.), Best. v. Zucker in Schokolade 861.

- Wróblewski (A.), Extraktion v. Fl. 2.
— Klassifikation d. Proteinstoffe 348. —
Chem. Notiz zur Schlatter'schen totalen
Magenexstirpation 346. — Chemische Be-
schaffenheit d. Diastase 393.
Wüllner (A.), Lehrbuch der Experimen-
talphysik [291].
Wulff (L.), Kandis 872*.
Wursburg (L.), Konservendbüchsen 1220*.
Wyatt (G. H.), Chemical Experiments [1047].
Wyrouboff u. Verneuil (A.), Cer 235.
— Atomgew. d. Cers 811. — Trennung
d. Thorerde v. d. Ceriterden 529. 905.

Young (G.) u. Annable (H.), Benzoyl-
phenylsemicarbasid 95.
Young (G.) u. Clark (E.), Naphtylcarb-
amide 842. — Einw. v. NH_3 auf Acetyl-
urethan 982.
Young (G.) und Stockwell (B. M.), B.
v. Oxytriazolen aus Semicarbasiden 945.
Young (S. W.), Löslichkeit v. Zinnjodür
89. — Jodozinns. 89.
Yvon (P.), Anw. d. Calciumcarbids zur
Darst. v. Alkohol 319.

Zacharias (J.), Transportable Akkumu-
latoren [758].
Zahn (G. H. B.), Carpenter's Kohlen-
calorimeter 489.
Zaleski (W.), Eiweißbildg. in d. Pflanzen
623.
Zaloziecki (B.), Verwertung d. Abfälle
d. Petroleumfabriken 868.
Zanetti (C. U.), Ein neues Glykoproteid
aus d. Blutserum 624.
Zawodny (J.), Wurzel v. *Sorghum saccha-*
ratum Pers. 523. — Mineralsubstanzen
in normal entwickelten u. verkümmerten
Glaskohlrabipflanzen 622.
Zega (A.) und Panics (L.), Serbischer
Käse 854.
Zeh (O.), Porzellandekoration 967*.
Zeidler (E.), siehe: Bloch (L.).
Zellner (J.), Gehaltsbest. d. Fluorwasser-
stoffs. 632. — Kühlung d. Verdicht. v.
Kältemaschinen 646*.
Zettel (Ch.), Neues Chromsilicid 880.
Zikes (H.), Refraktometrische Bieranalyse
1811.
Zincke (Th.), Ketochloride u. o-Diketone
d. Azimidobenzols 1298.
Zincke (Th.) und Egly (G.), 2,4-Tetra-
chlor-1,3-diketotetrahydronaphthalin 1066.
Zincke (Th.) u. Rohde (A.), Einw. von
Ammoniak auf Hexachlorketo-B-penten
v. 28° Schmelzpunkt 607.
Zink (J.), siehe: Amthor (K.).
Zinno, Glycerinsäuredarst. 26.
Zoso (A.), s.: Bonomi da Monte (P.).
Zschimmer (E.), Eppler (A.) und
Schimpff (W.), Krystallographische
Unters. einiger Abkömmlinge d. Pyrasols
555.
Zulkowski (K.), Erhärtungstheorie des
hydraulischen Kalkes 806. — Sicher-
heitspipette 971.
Zunino (V.), Einw. v. Kalilauge auf Epi-
chlorhydrin 237.
Zuntz (N.) und Heyneman (N.), Der
Wert d. wichtigsten Nährstoffe für die
Muskelarbeit nach Verss. am Menschen
264.
Zuschlag, siehe: Witter.
Zwingenberger (O.) u. Walther (E.),
Isomere Methenylphenyltolylamidine
1296.

II. Sachregister.

- Aale, Räuchern (Waldmann) 590*.
 Abdampfen (Thiemann) 291*.
 Abdampfrichter (Bošnjaković) 818.
 Abfallwasserreinigung (Proskowetz) 469.
 Abfüllrichter (Vogtherr) 1.
 Absorptionsapp. (Hirzel) 1086*.
 Absorptionsbanden im Spektrum d. Benzols (Hartley u. Dobbie) 766.
 Absorptionsfläschchen für Spektralanalyse (Hemmelmann) 1068.
 Absorptionsspektren, ultraviolette (Hartley u. Dobbie) 766.
 Absteigen (Kurnakow) 1159.
 Abwässer v. Chlorkaliumfabriken, Ableitung (Beckurts) 853. — Prüfung (Mackey u. Miller) 473. — Sauerstoffprobe (Bell) 691. — Reinigung (Wolfmann) 470.
 Acaroidharz (Dieterich) 216.
 Acetacetylpyridyl (Ferenczy) 250.
 Acetal, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.
 Acetaldehyddiäthylacetat (Claisen) 1256.
 Acetaldoxim (de Coninck) 1019.
 Acetale, Darst. (Em. Fischer u. Giebe) 323. — Einw. v. alkoholentziehenden Mitteln (Claisen) 1227.
 Acetamid (Fiesch) 867; (Oechsner de Coninck) 940.
 Acetamidochinolin (Claus und Frobenius) 111.
 Acetamidochinolinjodmethylat (Claus und Frobenius) 111.
 Acetamidophenol (v. Niementowski) 332.
 Acetamidophenoxyacetamid, Darst. aus p-Nitrophenoxylsäure (Fuchs) 1252*.
 Acetamidophenoxyacetamidchloral, Darst. (Fuchs) 1252*.
 Acetamidotrimethylphenylumjodid (Pinnow u. Koch) 52.
 Acetanilid (Hentschel) 13; (v. Niementowski) 332; (v. Pechmann u. Schmitz) 845; (Pawlewski) 1108; Verb. mit Cu_2Cl_2 u. Cu_2Br_2 (Comstock) 568.
 Acetantranils. (Pawlewski) 1108. — Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 295*.
 Acetbernsteinsäureester (W. Traube) 669.
 Acetessigester, Bildg. (Nef.) 817. — Rkk. mit Aldehyden (Knoevenagel) 1099. — Scheidung der desmotropen Formen (Schiff) 603. — tautomere Formen (Schiff) 1097.
 Acetessigs., Einw. v. Diphenyltetraozchlorid (Wedekind) 1172.
 Acethydroxams. (Hantzsch u. Sauer) 243. — Benzoyl ester (Jones) 564. — Carbothoxy ester (Jones) 566.
 Acetine, Verseifungsgeschwindigkeiten (Geitel) 1017.
 Acetobernsteinsäureäthylester (Sprankling) 25.
 Acetobromanilidnatriumhydroxyd (Cohen u. Brittain) 986.
 Acetobromnaphthalidnatriumhydroxyd (Cohen u. Brittain) 986.
 Acetobromtoluididkaliumhydroxyd (Cohen u. Brittain) 986.
 Acetobromtoluididnatriumhydroxyd (Cohen u. Brittain) 986.
 Acetodipropionsäureanhydrid (Doebner) 1169.
 Acetol (Pinkus) 460.
 Acetomesitylen (Klages u. Allendorff) 1284.
 Aceton, Ausscheidungsstätten (Müller) 626. — Best. in d. Atemluft (Müller) 626. — als Entwickler 288. — Jodderivate (Lederer) 811*. — Kondensationsprod. (Nef) 817. — Leitfähigkeit (Dutoit und Friderich) 1258. — Lösungsmittel für Harze (Hahn) 519. — Nachw. im Harn (Studer) 1152. — Oxydation (Schwarz) 264.
 Acetonalkaminreihe, Cyclobasen (Chem. Fab. auf Aktien) 967*. — Darst. v. isomeren unsymmetrischen Cyclobasen (Chem. Fab. auf Aktien) 1048*. — Darst. v. stabilen cyclischen Basen (Chem. Fab. auf Aktien) 1048*.
 Acetonaphthalidnatriumhydroxyd (Cohen u. Brittain) 986.
 Acetonaphthol (v. Kostanecki) 1189.
 Acetondibrenztraubensäure (Doebner) 1168. — Äthylester (Doebner) 1169.

- Acetondicarbonsäureester (v. Pechmann u. Wollmann) 44.
- Acetonitril, Leitfähigkeit (Dutoit u. Friderich) 1258.
- Acetonöl, Fabrikation aus Wollwaschwässern (Buisine, A. u. P.) 558.
- Acetonöle als Denaturierungsmittel (Klar) 964.
- Acetophenon (Hantzsch u. v. Hornborstel) 840; (W. Traube) 670; (Klages u. Allendorff) 1238. — Acetal (Claisen) 1227. — Einw. v. Natrium (Freer u. Lachman) 202. — Leitfähigkeit (Dutoit u. Friderich) 1258.
- Acetophenoncarbonsäurehydraton, Jodmethylat (Gabriel u. Eschenbach) 338.
- Acetophenonpinakon (Freer u. Lachman) 208.
- Acetophenylhydraton (Pinkus) 460.
- Acetopseudocumol (Klages u. Allendorff) 1235.
- Acetotoluididnatriumhydroxyd (Cohen und Brittain) 986.
- Acetoxim (Piloty) 830.
- Acetoxybenzalpiperonalacetone (v. Kostanecki u. Maron) 1177.
- Acetoxybenzylacetophenon (Feuerstein u. v. Kostanecki) 1188.
- Acetoxybrombenzalindanon (Klobski und v. Kostanecki) 1190.
- Acetoxydibenzylacetone (v. Kostanecki und Maron) 1177.
- Acetylacetone (W. Traube) 670.
- Acetylacetondioxim (Harries u. Hage) 926.
- Acetylamidodimethylanilin (Pinnow und Koch) 52.
- Acetylamidotetramethylphenylendiamin (Pinnow u. Wegner) 877.
- Acetylaminobernsteinsäure (Wheeler und Barnes) 938.
- Acetylamindiphenylamidrasone (Wedekind) 1173.
- Acetylanilinohydrozimmtsäureäthylester (Schiff) 604.
- Acetylposafranin (Schaposchnikoff) 722.
- Acetylbenzalacetoneaphthol (v. Kostanecki) 1189.
- Acetylbenzalacetoneaphtholdibromid (v. Kostanecki) 1189.
- Acetylbenzalresacetophenonmonoäthyläther (Emilewicz u. v. Kostanecki) 1185.
- Acetylbenzalresacetophenonmonoäthylätherdibromid (Emilewicz u. v. Kostanecki) 1185.
- Acetylbenzhydroximsäure, Benzylester (Jones) 565.
- Acetylbenzimidonäthylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
- Acetylbenzimidonormalpropylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 570.
- Acetylbenzolsulfanilid (Wheeler, Smith u. Warren) 58.
- Acetylbromtolylhydrazin (Hewitt u. Pope) 570.
- Acetylcampheroxalsäure (Tingle) 1113.
- Acetylchlorid (Lemoult) 37; (Fleisch) 667.
- Acetylcodeinmethyljodid (Vongerichten) 120.
- Acetylcumarin (Rap) 381; (Knoevenagel) 1099.
- Acetyldioxybrombenzalindanonmethyläther (Klobski u. v. Kostanecki) 1190.
- Acetyldioxyppyrudin (Kudernatsch) 250.
- Acetylen, Darst. (Pictet) 695°. — Darst. eines Gemisches mit Kohlen. (Bouvier) 696°. — Einw. v. Natrium (Matignon) 602. — Entw. unter Druck (Ges. für Acetylen-Gaslicht Basel) 696°. — Fortpflanzung d. Zers. (Berthelot u. Vieille) 314. — als quantitatives Reagens (Söderbaum) 848. — Reinigung (Biginelli) 925. Reinigung (Wolff) 1045. — Übelstände (Vértes) 1046.
- Acetylendijodid (de Chalmot) 181.
- Acetylenentwickler (Kühn) 695°. — (Friesche Allgemeine Acetylen etc.) 696°; (Bon) 696°.
- Acetylenentwickler (Ses & Cie.; Macé) 968°. (Rofsmark und Daut) 1220°; (Colberg; Fickentscher; Münsterberg) 1221°. — Absperrvorrichtung f. d. Wasserleitung (Horwitz & Saalfeld) 487°. — Carbidzuführung (Deuther) 487°. — Schlichtungsverf. für Calciumcarbid (Borchardt) 1220°. — Wasserzufußregelung (Fourchotte) 487°.
- Acetylenentwicklungsapparat (Compagnie du Gaz Nouveau) 696°.
- Acetylenzenger (Exley) 968°.
- Acetylenogas, Analyse (Hempel und Kahl) 528. — Anw. in Bergwerken (Ohly) 534. — Reinigungsmasse (Oderheimer) 356.
- Acetylengasentwickler (Macé) 968°.
- Acetylenlösungen, Explosion (Berthelot u. Vieille) 314. — explosive Eigenschaften (Berthelot u. Vieille) 314.
- Acetylentetrabromid, Einw. von Brom (Mouneyrat) 882.
- Acetylfurfuran, Ggw. im Holzteer (Bouveault) 327.
- Acetylfurfuranoxim, Acetat (Bouveault) 327.
- Acetylgruppen, Best. in organ. Verb. (Wenzel) 278.
- Acetylhydrocinchonin (Hesse) 739.
- Acetyliden (Nef) 368.
- Acetylisobutylbenzoläure (Verley) 451.
- Acetylisobutylbernsteinsäureäthylester (Bentley u. Perkin jr.) 107.
- Acetyllichesternsäure (Hesse) 1304.
- Acetylmerochinen (Grimaux) 783.
- Acetylmethylposafranin (Kehrmann und Wetter) 1271.
- Acetylmethylcyclopentenonoxim (Bouveault) 327.

- Acetylmethylmorpholchinon (Vongerichten) 464.
 Acetylmorphenol (Vongerichten) 465.
 Acetylnaphtylcarbamid (Young u. Clark) 342.
 Acetylphenosafranin (Kehrmann) 1274.
 Acetylphenylamidoäthansulfonanilid (Kohler) 22.
 Acetylphenylacetat, Darst. (Verley) 715.
 Acetylphenyldihydrolutidinmonocarbon-säureester (Knoevenagel u. Ruschhaupt) 1280.
 Acetylphenylhydrazin (Pawlewski) 1108.
 Acetylphenyllutidinmonocarbonsäureester (Knoevenagel u. Ruschhaupt) 1280.
 Acetylphenylnaphtyloxytriazol (Young und Stockwell) 945.
 Acetylphenylnitrophenyloxytriazol (Young u. Stockwell) 945.
 Acetylphenyltoloxytriazol (Young und Stockwell) 945.
 Acetylphenylurazol (Cunes) 39.
 Acetylphloretindisazobenzol (Perkin und Martin) 118.
 Acetylphysciol (Hesse) 1808.
 Acetylperonalacetonaftol (v. Kostanecki) 1189.
 Acetylperonalacetonaftoldibromid (v. Kostanecki) 1189.
 Acetylperonalresacetophenonmonoäthyl-äther (Emilewicz u. v. Kostanecki) 1186.
 Acetylperonalresacetophenonmonoäthyl-ätherdibromid (Emilewicz und v. Kostanecki) 1186.
 Acetylpropionsäure (Sprankling) 25.
 Acetylsemicarbazid (Widmann und Cleve) 845.
 Acetylsinapinsäure (Gadamer) 500.
 Acetylsuperoxyd, Bildg. (Jorissen) 380.
 Acetylsyringasäure (Gadamer) 500.
 Acetylthymolmethyläther (Verley) 715.
 Acetyltolylsemicarbazid (Young u. Stockwell) 945.
 Acetyluracilcarbonensäureäthylester (Müller u. v. Meyer) 447.
 Acety lurethan, Einw. v. Ammoniak (Young u. Clark) 932.
 Acetylveratrol (Bouveault) 289.
 Acetylverbindung (Wallach u. Laufer) 572.
 Acidbutyrometrie (Schmoeger) 533; (Gerber u. Graandijk) 1244.
 Acidimeter (Dornig) 630.
 Aciditätsbestimmung in stark gefärbten Präparaten (Jean) 585.
 Acidylsemicarbazide (Widman und Cleve) 845.
 Acylimidoester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 568.
 Adenin, Synthese (Em. Fischer) 610.
 Änderungen, dauernde (Duhem) 307.
 Äpfelsäure (Walden u. Lutz) 196; (Walden) 299. — Best. in d. Weinen (Schmitt u. Hiepe) 225.
 Äschynit (Ramsay u. Travers) 908.
 Äthacol 855.
 Äthandisulfinsäure (Kohler) 22.
 Äthandisulfonchlorid (Kohler) 21.
 Äthandisulfonsäure (Kohler) 20.
 Äthenyldiphenylamidin (v. Pechmann) 98.
 Äthyltricarbonsäureester (Beckh) 440.
 Äther, Dielektrizitätskonstante (Dewar u. Fleming) 548.
 Äther-Wasser, Gleichgewicht, (Klobbie) 305.
 Äther-Wasser-Malonsäure, Gleichgewicht (Klobbie) 305.
 Äthoxyakrylsäure (Claisen) 1227.
 Äthoxybenzalenmaranon (Emilewicz u. v. Kostanecki) 1185.
 Äthoxybenzalpiperonalacetone (v. Kostanecki u. Maron) 1177.
 Äthoxybenzophenon (Klages u. Allendorff) 1238.
 Äthoxybrompropanaldihäthylacetal (Em. Fischer u. Giebe) 324.
 Äthoxybuttersäure (Noyes) 19.
 Äthoxychinolin, Bromierung (Claus und Howitz) 252.
 Äthoxychinolinbromäthylat, (Claus und Howitz) 390.
 Äthoxychinolinchlorbenzylat (Claus und Howitz) 391.
 Äthoxychinolinchlorformethylat (Claus und Howitz) 390.
 Äthoxychinolinhydrobromatdibromid (Claus u. Howitz) 252.
 Äthoxychinolinjodmethylat (Claus und Howitz) 390.
 Äthoxydiphenylmethan (Klages u. Allendorff) 1238.
 Äthoxycitraconsäureester (Leighton) 731.
 Äthoxyessigäther (Nef) 869.
 Äthoxyflavon (Emilewicz u. v. Kostanecki) 1185.
 Äthoxylglauconinsäure (Doebner) 1194.
 Äthoxylmalonester (Wislicenus u. Münzesheimer) 928.
 Äthoxylmalonsäure (Wislicenus u. Münzesheimer) 928.
 Äthoxylaloxallessigester (Wislicenus u. Münzesheimer) 928.
 Äthoxyphenylnaphtostilbazoniumhydroxyd (Jacobson u. Turnbull) 1267.
 Äthoxyphenyloxamid (Piutti und Piccoli) 837.
 Äthoxyphenyloxaminsäureester (Piutti und Piccoli) 837.
 Äthoxypropylen (Claisen) 1227.
 Äthoxypropylmalonsäureester (Noyes) 20.
 Äthoxypulvinsäure (Hesse) 1805.
 Äthoxystyrol (Claisen) 1227.
 Äthoxyvaleriansäure (Noyes) 20.
 Äthoxyzimmtsäure (Leighton) 730.
 Äthoxyzimmtsäureester (Leighton) 730.
 Äthylacetobarnsteinsäureäthylester (Sprankling) 24.
 Äthylacetopropionsäure (Sprankling) 25.

- Äthyläthylcarbäthoxyhydroxylamin (Jones) 568.
 Äthylalkohol, Dielektricitätskonstante (De-war u. Fleming) 546.
 Äthylallylparabansäure (Andreasch) 614.
 Äthylallylthiohydantoin (Andreasch) 614.
 Äthylallylthioparabansäure (Andreasch) 614.
 Äthylaminchlorhydrat (de Coninck) 1019.
 — Lösungsausdehnung (Schiff u. Mon-sacchi) 169.
 Äthylaminophenol, Oxydation (Diepolder) 985.
 Äthylanilin (v. Niementowski) 882; (Bi-schoff) 883.
 Äthylanilinobuttersäureäthylester (Bischoff) 884.
 Äthylanilinophenyllessigsäureäthylester (Bi-schoff) 884.
 Äthylanilinopropionsäureäthylester (Bi-schoff) 888.
 Äthylanisidin (Diepolder) 985.
 Äthylbenzol (Gardeur) 488; (Radziewa-nowski u. Schramm) 1019; Klages und Allendorff) 1288.
 Äthylcampherazalat (Tingle) 1118.
 Äthylchlorpropyläther (Noyes) 19.
 Äthylcyclopentencarbonsäure (Buchner u. Jacobi) 840.
 Äthylidibenzamid (Wheeler, Walden u. Met-calf) 569.
 Äthylidibromoxindol (Michaelis) 97.
 Äthylidichloroxindol (Michaelis) 97.
 Äthylidimonochloracetyltartrate, Drehung (Frankland u. Turnbull) 698. 977.
 Äthylidioxindol (Michaelis) 97.
 Äthylen, quantitative Scheidung v. Benzol-dampf (Harbeck u. Lunge) 479.
 Äthylenbromid (Mouneyrat) 882. — Einw. v. Aluminiumbromid (Mouneyrat) 888.
 Äthylendiamin (de Coninck) 1019.
 Äthylendiaminderivate (Van Rijn) 880. 727.
 Äthylenkohlenwasserstoffe, allgemeine Rk. (Denigès) 1166.
 Äthylenkondensation (Nef) 871.
 Äthylenkondensationen (Nef) 183.
 Äthylensulfonsäure (Kohler) 21.
 Äthylglycerate, Drehungsvermögen (Frank-land u. Patterson) 698. 977.
 Äthylhydroxylaminhydrochlorid (Jones) 567.
 Äthylidenacetylaceton (Knoevenagel und Buschhaupt) 1280.
 Äthylidenacetessigsäure (Knoevenagel) 1099.
 Äthylidenbrenskatechinkohlensäurehydr-azid (Einhorn u. Lindenberg) 1022.
 Äthylidendiisomitramin (H. Traube) 671.
 Äthylidenimin (Delépine) 200.
 Äthylindol (Michaelis) 97.
 Äthylisonitraminesigsäure (Sialoff) 665.
 Äthyljodpropyläther (Noyes) 19.
 Äthylmalonester (Wislicenus und Kiese-wetter) 660.
 Äthylmalonsäure, Derivv. (Schey) 28.
 Äthyl-naphtol (Bodroux) 893.
 Äthyl-nitramin (Umbgrove u. Franchimont) 878.
 Äthyl-nitrolsäure, Carbäthoxyester (Jones) 566.
 Äthyl-nitrophenylcarbonat, Reduktion (Ran-som) 1276.
 Äthyl-oxalsäurephenylhydrazid (Bouveault) 440.
 Äthyl-oxalylbensimid-oxäthylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
 Äthyl-oxalylbensimidomethylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
 Äthyl-oxalylchlorid, Einw. auf aromatische Kohlenwasserstoffe (Bouveault) 42.
 Äthylparabansäure (Andreasch) 614.
 Äthylphenoxazinchinon (Diepolder) 985. — Semicarbazon (Diepolder) 986.
 Äthylphenoxazinchinondioxim (Diepolder) 986.
 Äthylphenylcarbonat (Peratoner u. Orto-leva) 1054.
 Äthylphenyldipiperidylphosphonimjodid (Michaelis u. Schlütter) 1285.
 Äthylphenylhydrazin (Michaelis) 97.
 Äthylphenylparabansäure (Andreasch) 614.
 Äthylphenylpropyläther (Noyes) 19.
 Äthylphenylthiohydantoin (Andreasch) 614.
 Äthylphenylthioparabansäure (Andreasch) 614.
 Äthylphosphorsäure, Neutralisationswärme (Belugou) 1161.
 Äthylphosphorsäureester (Cavalier) 1094.
 Äthylpiperidin (Ladenburg) 745.
 Äthylpseudoisatin (Michaelis) 97.
 Äthylpseudoisatinsäure (Michaelis) 97.
 Äthylpyridin (Ladenburg) 745.
 Äthylpyrotartrimid (Kling) 823.
 Äthylrhodanat (Oechner de Coninck) 884.
 Äthylschwefelsäure, Gewinnung aus Koh-lenofengas (Fritzsche) 497.
 Äthylsulfobenzoesäure (Sohn) 1105.
 Äthylsulfosäure (Oechner de Coninck) 886.
 Äthyltartrat, optische Drehung (Rodger u. Brame) 980.
 Äthyltetrabrommorin (Herzig) 676.
 Äthylthiohydantoin (Andreasch) 613.
 Äthylthioparabansäure (Andreasch) 614.
 Äthyltriphenasinoxazin (Diepolder) 986.
 Atazanon (Jurisch) 806.
 Airol (Torelli) 857.
 Akkumulatoren (Bomel u. Bisson, Bergé & Cie.) 1180*. — Siehe: Stromsammler. Sammler.
 Akkumulatorenplatten, Darst. (Majert und Berg) 488*. — Maschine zum Füllen (Franks) 1087*.
 Akkumulatorplatten (Pollak) 292*. — 8-rippige, Gießform (Spieße) 485*.
 Akkumulator-Rippenplatten, Darst. (Ker-naul u. Hesse) 291*. 292*.
 Akonin (Cash u. Dunstan) 858.
 Aconitin (Cash u. Dunstan) 858.

- Akrolein (Em. Fischer u. Giebe) 924.
 Akroleinäthylacetal (Claisen) 1226.
 Akroleindibromid (Em. Fischer u. Giebe) 924.
 Akrylsäuren, substituierte, Esterifizierung (Sudborough u. Lloyd) 922. 779.
 Aktivität, optische (Frankland und Mac Crae) 929.
 Albumine, Einw. von Orthophosphorsäure (Worms) 998.
 Albuminoide, analoge, Kolloidsubstanzen (Pickering) 257.
 Albuminoidstickstoff, Best. im Getreide u. in Futtermitteln (Stutzer) 219.
 Albumosen, Fällung durch Zinksulfat (Baumann u. Bömer) 840. — Nachw. im Harn (Bang) 418. — Trennung von Peptonen (Pick) 343.
 Aldehyd, gewöhnlicher, Farbenrk. (Simon) 238. 985.
 Aldehydammoniak (Delépine) 200. 441; (de Forcrand) 498; (de Coninck) 1019.
 Aldehyde, Acetalbildg. (Claisen) 1225. — aromatische, Darst. (Bouveault) 289; (Verley) 715. — aromatische, Jodsubstitutionsprodd. (Seidel) 1018. — Einw. v. N (Berthelot) 880. — elektrolytische Reduktion (Kauffmann) 1232. — Kondensation mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen negativen Radikalen enthalten (Knoevenagel) 228*. — Kondensationsprodd. mit Phenolen (Kahl) 614. — orthosubstituierte aromatische, Acetalbildg. (Em. Fischer u. Giebe) 937. — aus Phenoläthern (Bouveault) 26. — Rk. (Lumière frères u. Seyewetz) 714.
 Aldehydin (de Coninck) 1019.
 Aldehydbrenzschleimsäure (Hill u. Sawyer) 934.
 Aldehydosäuren, Amide (Bistrzycki und Fynn) 1235. — Kondensationsprodd. aus d. Amiden (Bistrzycki u. Fink) 1236.
 Idolkondensation (Nef) 317.
 Ilosen, Nitrierung (Will u. Lenze) 442.
 Igen (Bokorny) 395.
 Igen (Stoklassa) 789. 996; (Lauck) 996. — Bakterium (Stutzer u. Hartleb) 748.
 Iizarinblaukarmin G u. B (Reverdin) 867.
 Iizarinbraun G (Reverdin) 867.
 Iizarinbraunrot K (Reverdin) 867.
 Iizarincyanningrün G u. E (Reverdin) 867.
 Ikalii, Best. in Seifen (Huggenberg) 756. — Bestimmung in serösen Fl. (Hamburger) 1065.
 Ikalicarbide, Bildg. (Moissan) 494.
 Ikalicarbonate, Nachw. v. Spuren neben Borax (Leys) 142.
 Ikalichromosulfchromate (Recoura) 84.
 Ikalidicarbonate, Unterscheidung v. Alkalicarbonaten (Leys) 752.
 Ikalien, Gewinnung (Frank) 1182*.
 Ikalihalogenide, gefärbte (Wiedemann u. Schmidt) 697.
- Alkalinitätsbestimmung in stark gefärbten Präparaten (Jean) 585.
 Alkalinitrit, Darst. (Balzer & Co.) 294*.
 Alkalinitrite, Darst. (Ver. chem. Fabriken zu Leopoldshall) 966*.
 Alkalisulfantimonite (Pouget) 1094.
 Alkaloide, Best. in Tinkturen (Katz) 1244. — d. *Lycoris radiata* Herb. (Morishima) 254. — Marmé'sche Probe (Vreven) 686.
 Alkamine der cyklischen Acetonbasen, Darst. (Chem. Fabrik auf Aktien) 647*.
 — Darst. auf elektrolytischem Wege (Chem. Fabrik auf Aktien) 1251*.
 Alkaptonurie (Stier) 901.
 Alkarnose (Hiller) 129.
 Alkohol, absoluter, Darst. (Yvon) 319. — Darst. mittels Calciumcarbid (Ostermayer) 658. — Best. kleiner Mengen (Benedict u. Norris) 1069. — Bildg. bei intramolekularer Atmung höherer Pflanzen (Godlewski) 65. — chemische Best. (Cotte) 226. — $C_{10}H_{18}O$ (Gerber) 122. — dreiwertiger, aus Allyldipropylcarbinol (Bogorodsky) 557. — Gemenge von W. mit Dichtigkeiten zwischen 5 und 18% (Klein) 767. — aus Torf (v. Feilitzen u. Tollens) 35.
 Alkoholate des Al (Tiszczenko) 91.
 Alkoholdigestion (Kovář) 1246.
 Alkohole, aliphatische, Esterifikation (Menschutkin) 597. — aromatische, Jodsubstitutionsprodd. (Seidel) 1018. — Einw. v. Aluminiumamalgam (Tiszczenko) 91. — mehrwertige, Einw. des Sorbosebakteriums (Bertrand) 884. 1096. — nitrierte (Shaw) 439. — tertiäre, Rk. (Denigès) 1309.
 Alkoxychinolinalkylate (Claus u. Howitz) 890.
 Alkyläther, Darst. aus Dialkyläthern zweiwertiger Phenole (Merck) 540*.
 Alkylendiisonitramine (W. Traube) 670.
 Alkylidenacetessigester (Knoevenagel) 1100. — Darstellungsweise (Knoevenagel) 1099.
 Alkylidenbisacetessigester (Knoevenagel) 1100.
 Alkylidenchinoliniumbasen (Claus und Bessler) 735.
 Alkylisocyanurate (Lemoult) 204.
 Alkylisonitraminsäuren (W. Traube) 669.
 Alkylidhenylhydrazine, unsymmetrische (Michaelis) 96.
 Alkylpyridone, Einw. v. Phosphorpentachlorid (O. Fischer) 1127.
 Alkylschwefelsäure Salze (Rosenheim u. Liebknecht) 826.
 Alkyltartramide, Kondensationen mit Säurechloriden (Kling) 323.
 Alkylwismutjodide d. Pflanzenbasen (Prescott) 741.
 Allocaffein (Em. Fischer) 824.
 Allocampheräthylestersäure (Anschütz) 29.

- Alloxurbasen, Best. im Harn (Salkowski) 274. — d. Harnes (Krüger u. Salomon) 625.
- Allyläthylphenylcarbinol (Bogorodsky und Ljubarsky) 557.
- Allylmethyltertiärbutylcarbinol (Gnedin) 710.
- Allylnaphtyldiamyltrisulfon (Troeger und Hornung) 392.
- Allylphosphorsäureester (Cavalier) 1094.
- Allylsenfö (Oechsner de Coninck) 886. — aus d. Wurzel v. *Cochlearia Armoracia*, Ursprung (Gadamer) 512.
- Allyltolyldiamyltrisulfon (Troeger u. Hornung) 392.
- Allyltolyldiphenyltrisulfon (Troeger und Hornung) 392.
- Alsol 855.
- Aluminium, Alkoholat (Tiaszenko) 91. — Anw. in d. qualitativen Analyse (Hempel) 599. — Atomgew. (Thomsen) 810. — Doppelsulfide, Darst. (Péniakoff) 485*. Gebrauch als Elektrode (Hough) 1063. Polieren 807. — als Reduktionsmittel (Frank) 1014. — Reinigen (Placet) 1183*. — Trennung v. Beryllium (Havens) 476. — Unters. (Baland) 1065. — Verunreinigung (Defacqs) 810.
- Aluminiumcarbonat (Day) 16.
- Aluminiumphosphit (Grützner) 708.
- Aluminiumquecksilberpaar (Cohen u. Calvert) 549.
- Ameisensäure (Dunstan u. Henry) 851. — Zers. (Engler u. Grimm) 192.
- Ameisensäureäthylester, Zers. (Engler u. Grimm) 192.
- Ameisensäureamylester, Zers. (Engler und Grimm) 192.
- Amid d. Zuckerrohres (Shorey) 784.
- Amide, Einw. v. Alkalien (Cohen und Brittain) 562. 986.
- Amidoäthylmaleinsäureimid (Wislicenus u. Kiesewetter) 660.
- Amidoamidine (Muttelet) 457.
- Amidoanilidoäthoxynaphtalintetrahydrür (Jacobson u. Turnbull) 1268.
- Amidoasimidobenzol (Pinnow u. Koch) 49.
- Amidoazofarbstoff aus Amidonaphtolsulfos. G., Darst. (Farbwerke) 1258*.
- Amidoazofarbstoffe aus β -Amidonaphtoldisulfos., Darst. (Farbwerke) 1256*. — aus Amidonaphtolsulfos. G., Darst. (Farbwerke) 1258*.
- Amidoazotoluol (Noelting u. Wegelin) 60. — Triasinderivate (Noelting u. Wegelin) 59.
- Amidobenzaldehydanhydrid (Posner) 1104.
- Amidocannabinolaktone (Wood, Spivey u. Easterfield) 948.
- Amidochinaldincarbonssäure (Claus u. Momberger) 251.
- Amidochinaldincarbonssäureäthylester (Claus u. Momberger) 251.
- Amidochinolin (Claus u. Frobenius) 111. (Claus u. Schaller) 112.
- Amidochinolinjodäthylat (Claus u. Frobenius) 111.
- Amidochinolinjodmethylat (Claus u. Frobenius) 111.
- Amidochinolinmethylbichromat (Claus und Frobenius) 111.
- Amidochlorlepidin (Besthorn u. Byvack) 1130.
- Amidocitrakonsäureimid (Wislicenus und Kiesewetter) 660.
- Amidodiphenyltetrazol (Wedekind) 1270.
- Amidodimethylanilin, Derivv. (Pinnow u. Koch) 52.
- Amidodiphenylphenylhydrotriazin, Mososulfos. (Noelting u. Wegelin) 60.
- Amidodiphenyltetrasolin (Ruhemann) 99.
- Amidoheptachlorketopentylen (Zincke und Rohde) 607.
- Amidohydantoin (Traube u. Hoffa) 618.
- Amidohydantoinssäureäthylester (Traube u. Hoffa) 618.
- Amidoimidazole (v. Niementowski) 331.
- Amidokrotonester, Einw. v. Malonester (Knoevenagel u. Fries) 1122.
- Amidolutidin (Hall u. Collie) 848.
- Amidomalonsturen, alphylierte (Blank) 542*.
- Amidomethylasimidobenzol (Pinnow und Koch) 50.
- Amidomethylasimidodimethylanilin (Pinnow u. Koch) 51.
- Amidonaphtocarbonssäureester (Metzner) 195.
- Amidonaphtochinolin (Claus u. Besseler) 736.
- Amidonaphtochinolinchloromethylat (Claus u. Besseler) 736.
- Amidonaphtochinolinjodmethylat (Claus u. Besseler) 736.
- Amidonaphtolsulfosäuren, Darst. (Kalle & Co.) 227*. — Polyzofarbstoffe, Darst. (Cassella & Co.) 814*.
- Amidonitrodiphenylphenylhydrotriazine (Noelting u. Wegelin) 60.
- Amidonitromethylanilin (Pinnow und Koch) 49.
- Amidoxylepidin (Besthorn und Byvack) 1130.
- Amidoxylutidine (Hall u. Collie) 1124. — Darst. (Collie u. Tickle) 848. 1124; (Hall u. Collie) 848.
- Amidopentachlorketopenten (Zincke und Rohde) 607.
- Amidophenol (Bischoff) 245. — Darst. (Vidal) 818*. — Einw. d. Oxalkyläthylester (Piutti u. Piccoli) 887. 1103.
- Amidophenolsulfophalein (Sohn) 1106.
- Amidophenyläthoxytetrahydronaphtylamin (Jacobson u. Turnbull) 1269.
- Amidophenylamidin (Muttelet) 457.
- Amidophenylasophenylendiamin (Bermann) 674.

- Amidophenylbenzimidazol (v. Niementowski) 831. — Dibromid (v. Niementowski) 726.
- Amidophenyltolimidazol (v. Niementowski) 832.
- Amidopropionsäure, Anhydrid (Richardson u. Adams) 712.
- Amidopseudolutidostyryl (Collie u. Tickle) 848.
- Amidopseudolutidostyrylcarbonsäure (Collie u. Tickle) 848.
- Amidosäuren v. d. Formel $R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, allgemeine Rk. (Erlenmeyer jr.) 204.
- Amidotetrahydronaphthyläther (Jacobson u. Turnbull) 1268.
- Amidotetramethylphenylendiamin (Pinnow u. Wegner) 877.
- Amidotoluyllbenzoesäure (Limpricht) 505.
- Amidotolylamidin (Muttelet) 457.
- Amidotolylbenzimidazol (v. Niementowski) 832.
- Amidotolylphtalid (Limpricht) 505.
- Amidotrimethylphenyliumchlorid (Pinnow u. Koch) 52.
- Amidovaleriansäure (Salkowski) 1096.
- Amidoverbindungen, Acetylierung (Pawlewski) 1107. — Einw. v. Diisocyanaten (Snape) 945.
- Amidoxyliobuttersäure (Gomberg) 659.
- Amidoxyliolsulfonsäure (Cazeneuve und Moreau) 462.
- Amidverbindungen (Oechsner de Coninck) 940.
- Amikresylschweflige Säure (Cazeneuve u. Moreau) 462.
- Amine, aliphatische, Einw. d. Halogene (Norrie) 560; Umsetzung mit Bromallyl (Menschutkin) 596. — aromatische, Einw. v. Chlorschwefel (Edinger) 49; d. Ester (v. Niementowski) 832. — Einw. auf Chloralhydrat (Belohoubek) 558. 663. — Einwirkung v. o-Xylylenbromid (Scholtz) 842.
- primäre, Einw. auf Dinitrosacyle (Boeseken) 98; Wechselwrkg. mit Allylbromid (Menschutkin) 700. — Umwandlung in Phenole (J. Meyer) 44.
- Aminobernsteinsäure (Walden u. Lutz) 196.
- Aminocaffein (Brunner u. Leins) 40.
- Aminocampholaktol (Schryver) 1171.
- Aminodimethylanilin (Pechmann u. Schmitz) 728. 729.
- Aminoessigsäure (W. Traube) 660.
- Aminoglykokoll (Traube u. Hoffa) 618.
- Aminohemiopiniisimidin (Bistrzycki und Fink) 1287.
- Aminophenyläthylcarbonat (Ransom) 1278.
- Aminophenylisonaphthophenazoniumchlorid (Kehrmann u. Helwig) 55.
- Aminophenylnaphtophenazoniumchlorid (Kehrmann u. Feder) 57.
- Aminotheobromin (Brunner u. Leins) 40.
- Aminothionylanilin (Michaelis u. Peton) 1283.
- Ammoniak, Ausscheidung im Organismus (Rumpf u. Kleine) 265. — Bildg. auf Kosten d. organ. Substanz u. d. Humus (Bréal) 955. — Darst. (Nithack) 647*. — fl., spez. Wärme (Elleau u. Ennis) 1094. — fl., Unters. (Lange u. Heffter) 416. — Geschwindigkeit d. Entweichens aus wss. Lsg. (Perman) 656. — Gleichgewichtsverhältnis mit Ammoniumnitrat (Kuriloff) 655. — kondensierte Wrkg. (Knoevenagel) 1099. — Löslichkeit in W. (Mallet) 13. — Nichtvereinigung mit trockenem Chlornasserstoff (Gutmann) 495. — Rk. (Riegler) 272.
- Ammoniaksalze, Lösungsausdehnung (Schiff u. Monsacchi) 169. 1098. — Schicksal im Organismus d. magendarmkranken Säuglinge (Keller) 901.
- Ammoniak soda (Jurisch) 1000.
- Ammoniak sodafabrikation (Jurisch) 154. 155. — Abwässer (Jurisch; Schreib; Jurisch) 1245; (Jurisch) 691; (Schreib) 1042.
- Ammoniakverbindungen, Oxydation durch Bodenfermente (Demoussy) 514.
- Ammoniumbimalat, racemische Umwandlung (Van't Hoff u. Dawson) 985.
- Ammoniumbromplatnat (Méker) 438.
- Ammoniumchloracetat, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 178.
- Ammoniumchlorbenzoat, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 178.
- Ammoniumcyanat, Darst. (Walker und Wood) 1293.
- Ammoniumhydroxylaminphosphit (Hofmann u. Kohlschütter) 1261.
- Ammoniumhydroxylaminvanadinate (Hofmann u. Kohlschütter) 1261.
- Ammoniumhydroxylaminwolframat (Hofmann u. Kohlschütter) 1261.
- Ammoniumhyperoxyd (Melikoff u. Pissarjewsky) 233. 656. 878.
- Ammoniumnitrat, Darst. (Nithack) 647*. — Gleichgewichtsverhältnis mit Ammoniak (Kuriloff) 655.
- Ammoniumpervanadat (Scheuer) 988.
- Ammoniumsalse, Ausscheidung im Organismus (Rumpf u. Kleine) 265.
- Ammoniumselenid (Lenher u. Smith) 1094.
- Ammoniumsulfantimonit (Pouget) 1095.
- Ammoniumtripelnitrite (Präbilla) 808.
- Amphibolite, orthitführende (Sauer) 136.
- Amydecylensäure (Bentley u. Perkin jr.) 510.
- Amylalkohol, Dielektrizitätskonstante (De-war u. Fleming) 546. — tertiärer (Denigès) 1810.
- Amylanilin (v. Niementowski) 333.
- Amylenpentacarbonsäureester (Beckh) 441.
- Amylmethylketon (Gerber) 121.
- Amyluikotamid (Pictet u. Süssdorff) 677.
- Amyloidartung (Krawkow) 261.

- Amylrodanät (Oechsmér de Coninck) 886.
 Amyltheobromin (Brunner u. Leins) 89.
 Analysenwagen mit Schalen aus Berg-
 krystall, Störungen (Farnsteiner) 1242.
 Andesin aus d. Siebengebirge (Buss) 1034.
 Andesite d. Insel Thera (Lacroix) 406.
 Andorit (Prior u. Spencer) 1035.
 Anethol (Orndorff, Terrasse u. Morton) 208.
 Angosturarinööl (Beckurts und Tröger)
 513. 679.
 Anhalonidinchloraurat (Heffter) 741.
 Anhalonidinchlorhydrat (Heffter) 741.
 Anhalonidinchloroplatinat (Heffter) 741.
 Anhalonidinjodhydrat (Heffter) 741.
 Anhalonidinsulfat (Heffter) 741.
 Anhaloniinjodhydrat (Heffter) 741.
 Anhaloninchloraurat (Heffter) 741.
 Anhydracetophenonbenzil (Japp u. Tingle)
 100.
 Anhydrit, Bildg. beim Calcinieren d. Gipses
 (Lacroix) 902.
 Anhydroamidobenzylalkohol, Darst. (Kalle
 & Co.) 541*. 812*.
 Anhydrobisdiketohydrinden (Liebermann)
 834.
 Anhydrocamphoronsäure (Perkin u. Thorpe)
 250.
 Anhydrocamphoronsäureanilid (Bredt) 888.
 Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol (Löb)
 987.
 Anhydrooxykobaltiake (Werner u. Mylius)
 921.
 Anhydrooxykobaltiaknitrat (Werner u. My-
 lius) 923.
 Anhydrophenyltaurin (Kohler) 22.
 Anhydrotaurin (Kohler) 22.
 Anhydroverbindungen, Darst. (v. Niemen-
 towski) 831.
 Anilide, Doppelsalze mit Kupferchlorür u.
 Kupferbromür (Comstock) 568.
 Anilide zweibasischer Säuren, Einw. von
 Essigsäureanhydrid (v. Pechmann und
 Schmitz) 844.
 Anilidoäthansulfonanilid (Kohler) 22.
 Anilidoessigsäure (Reifsert) 828.
 Anilidomalonanilsäure (Reifsert) 828.
 Anilidomalonsäure (Reifsert) 828.
 Anilidophenylaposafranin (Schaposchnikoff)
 723.
 Anilidophenylaposafraninchlorid (Kehr-
 mann und Schaposchnikoff) 54.
 Anilin (v. Niementowski) 332; (Demoussy)
 514. — Einw. v. Chlorstickstoff (Hentschel)
 13. — Einw. auf Dioxyweinsäure (Reifsert)
 828. — phenylsulfaminsäures (Michaelis
 und Peton) 1282. — Verb. mit Salzen
 (Tombeck) 989.
 Anilinazonaphtol (Witt u. Dedichen) 109.
 Anilinazonaphtolsulfosäure (Witt und De-
 dichen) 110.
 Anilindoxime (Ley) 721.
 Aniline, Isomerie (Hantzsch und v. Horn-
 bostel) 839.
 Anilinomalonsäureanilid (Winlicenus und
 Mützenheimer) 923.
 Anilinnaphthophenosafranin (Schaposch-
 nikoff) 723.
 Anilinoctetrahydronaphthochinon (Jacobsen
 u. Turnbull) 1269.
 Anilipyrin (Merck) 856.
 Anilsäure (Auwers u. Fritzsche) 198. 199;
 (Crossley u. Perkin jr.) 507.
 Anisaldehyd (Delépine) 500; (Seidel) 1018.
 Anisaldehyddiäthylacetal (Claisen) 1226.
 Anisaldehydhydrason (Bouveault) 27.
 Anisdimethylacetal (Em. Fischer u. Giebe)
 324.
 Anisidramid (Delépine) 500.
 Anisidylidihydroisindol (Scholtz) 843.
 Anisin (Delépine) 500.
 Anisoin (Orndorff, Terrasse u. Morton) 208.
 Anisol, Antimonderiv. (Löffel) 125.
 Anisoglyoxylsäure (Bouveault) 27.
 Anisoglyoxylsäureäthylester (Bouveault) 26.
 Anisolsulfosäuren, Darst. (Farbwerke)
 548*.
 Anisoylbenzylamin (Boeseken) 95.
 Anisoylbenzylisotriazoxol (Boeseken) 94.
 Anisoylbenzyltriazoxol (Boeseken) 95.
 Anisoylcarbonsäure (Bouveault) 27.
 Anisoylcarbonsäureäthylester (Bouveault)
 26.
 Anisoylisotriazoxolanilid (Boeseken) 94.
 Anisoylphenylhydrasin (Boeseken) 95.
 Anisoyltolylisotriazoxol (Boeseken) 94.
 Anisoyltritolyltriazoxol (Boeseken) 95.
 Anisylidipiperidinphosphin (Michaelis und
 Roeber) 1285.
 Anisylphenylketonchlorid (Hantzsch und
 v. Hornbostel) 340.
 Anisylquicksilberchlorid (Löffel) 125.
 Anorganische Verbb., Konst. (Werner) 770.
 921. 1164.
 Anorthit (Pratt) 628.
 Ansteigen (Kurnakow) 1159.
 Anstriche, harz- und ölhaltige (Cramer)
 818*.
 Anthracen (Gardeur) 438.
 Anthracenfarbstoffe, blaue bis granblaue
 beizenfärbende, Darst. (Bad. Anilin- u.
 Sodafabrik) 814*. — schwarze, substati-
 ve, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik)
 815*.
 Anthracensäurebraun N (Reverdin) 867.
 Anthrachinon (Valeur) 1191.
 Antidiabetikum (Aufrecht) 134.
 Antimon, Best. auf mafsanalytischem Weg
 (Causse) 271. — elektrolytische Trennung
 v. Zinn (Waller; Ost) 145.
 Antimonit (Schmidt) 526.
 Antimonsäures K (Delacroix) 233.
 Antimonylbrenskatechin, Deriv. (Causse)
 206.
 Antimonylphosphit (Grützner) 708.
 Antipyrin, Doppelsalicylate mit Metallen
 (Schuyten) 456. — Einw. v. Jod (Bo-

- gault) 858. — Verbb. mit d. Aldehyden (Patein) 288.
- Antipyrinpseudojodäthylat, Krystallform (Zschimmer, Eppler u. Schimpff) 555.
- Antipyrinpseudojodmethyleat; Krystallform (Zschimmer, Eppler u. Schimpff) 555.
- Antipyrinseudomethyleat, Krystallform (Zschimmer, Eppler u. Schimpff) 555.
- Antiweinsäure, Umwandlung (Holleman) 990.
- Anytin (Löffler) 954.
- Anytyle (Löffler) 954.
- Apatit, Löslichkeit (Joffre) 1263.
- Apoatropin (Pinner) 679.
- Aposafuranin, Fluoreszenz (R. Meyer) 10.
- Aposafuraninchlorid (Kehrmann und Schaposchnikoff) 58.
- Aposafuranon (Kehrmann und Schaposchnikoff) 58.
- Aposafuranin (Kehrmann) 1274.
- Aposafuranine (Kehrmann u. Wetter) 1271.
- Aposafuranon (Schaposchnikoff) 722.
- Apparat zur Trennung natürl. organ. Substanzen (Chabrie) 750.
- Apparate, gasometrische (Bleier) 762.
- Aquopentamminkobaltisulfid (Hofmann u. Reinsch) 1163.
- Araban (Wróblewski) 393.
- Arabiosetetranitrat (Will u. Lenze) 442.
- Arabit (Bertrand) 884.
- Arachisöl, Nachw. im Olivenöl (Blarez) 477.
- Aräometer (Fuchs) 762.
- Argentum colloidalis Credé (Merck) 857.
- Arginin (Schulze) 348. — Spaltungsprod. (Schulze und Winterstein) 204.
- Argon, Brechungsvermögen (Ramsay und Travers) 429.
- Argonfrage (Jakobi) 866.
- Aromatische Verbb., im Kern fluorierter, Darst. (Valentiner & Schwarz) 1224*.
- Arsen, Best. (Jean) 859. — elektrolytische Trennung v. Kupfer (Rey) 414. 582. — Nachw. in Teerfarben (Ostmann) 998; (Hefelmann) 1808. — Trennung u. Best. (Pattinson) 1036. — Trennung vom Kupfer und Kadmium (Söderbaum) 348.
- Arsenige Säure, Antidota (Glücksmann) 953.
- Arsenikes, Konst. (Starke, Shock u. Smith) 406.
- Arsenquecksilber (Partheil u. Amort) 1096.
- Arsenwasserstoff, Vergiftung (Gulewitsch) 897.
- Artesische Wässer, Ursprung (Lehache) 410.
- Arzneimittel, neue 133. 184. 217. 520. 1062.
- Arzneimittel, neuere, Unters. (Aufrecht) 134.
- Asbest, vermehrte Anw. in d. Elektrochemie (Schilling) 154.
- Asbestfilterrohr (Goske) 427.
- Asbestverbrennungsöfen (Jervis) 426.
- Asseptol 133.
- Asparaginsäure (Erlenmeyer jr.) 204.
- Aspergillus niger, Wirkg. d. Ammonsalze (Tanret) 71.
- Asphalt, Natur u. Ursprung (Richardson) 687.
- Assimilation (Bokorny) 623.
- Association oder Dissociation? (Jahn) 302; (Traube) 598.
- Atmung d. Pflanzen (Bokorny) 623.
- Atranorin (Hesse) 1303.
- Atranorinsäure (Hesse) 1303.
- Artrarsäure (Hesse) 1303.
- Atropin (v. Cyon) 789. — Nachweis im Harne (Vreven) 225.
- Atropinalkaloide (Pinner) 679.
- Atropinwismutjodid (Prescott) 742.
- Atroscin (Schmidt) 1200.
- Aufbereiten von körnigem Gut auf nassem Wege (Martyn) 482*.
- Aufschliessung für die qualitative chem. Analyse (Hempel) 221.
- Aufstreichfarben auf Papier (Voigt) 1288*.
- Auslaugeapparate (Fairley) 428*.
- Auxochromie (Kurnakow) 1159.
- Azelainsäure (Maass) 985.
- Azimide d. Benzimidazole (v. Niementowski) 725.
- Azimidobenzol, Diketone (Zincke) 1298.
- Azimidodichlorchinon (Zincke) 1299.
- Asin $C_{12}H_{14}N_2O_2$ (Vongerichten) 464.
- Azinfarbstoff, roter basischer, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 814*.
- Azoanilin (Noelting und Fournaux) 240.
- Azobenzol (Michaelis und Peton) 1282.
- Azobenzoldiazobenzol (Michaelis u. Peton) 1283.
- Azobenzoldisazotoluol (Michaelis u. Peton) 1284.
- Azodiaminblau (Reverdin) 867.
- Azodimethylanilin (Noelting u. Fournaux) 240.
- Azodimethylanilinjodmethyleat (Noelting u. Fournaux) 240.
- Azofarben, Ätzen (Wolff) 359*. — Erzeugung auf d. Faser (Brandt) 1043. — auf d. Faser entwickelte (Dose) 1287*.
- Azofarbstoff, blauer, aus α_1 - α_2 -Amidonaphtol u. α_1 - α_4 -Amidonaphtol- β_2 - β_3 -disulfos., Darst. (Casella & Co.) 585*. — rothfarbiger, aus β -Naphtol und α -Nitro- β_1 -Naphtylamin, Darst. auf d. Faser (Farbwerke) 1287*. — schwarzer, aus β -Naphtol und Diamidodiphenylamin (Kinzelberger & Co.) 590*.
- Azofarbstoffe d. Azimide (v. Niementowski) 727. — basische, Darst. (Farb-fabriken) 815*. — blauschwarze, Darst. auf d. Faser (Kinzelberger & Co.) 1287*. — Darst. mittels β_1 -Äthylamido- α_2 -naphtol- β_2 -sulfos. (Farbwerk) 816*. — schwarze, aus Dialkylidiparadiamidoazobenzolen, Erzeugung auf d. Faser (Kinzelberger & Co.) 589*. — substantive, Befestigung im Zeugdruck (Gernhardt)

- 871*. — für Wolle aus diasotierten Amidonaphtolsulfos., Darst. (Cassella & Co.) 281*.
- Azoniumchromogene (Schaposchnikoff) 722.
- Azoniumkörper, orthochinoide Doppelbindungen, Platzwechsel (Kehrmann) 1278.
- Azotoluol (Michaelis u. Peton) 1282.
- Azoverbindungen, Reduktionsprodd. (Jacobsen u. Turnbull) 1266.
- Azoxyanilin (Noelting u. Fournesaux) 240.
- Azoxybenzol (v. Pechmann) 91.
- Azoxydimethylanilin (Noelting und Fournesaux) 240; (Pechmann u. Schmitz) 729.
- Azoxydimethylanilinjodmethylat (Noelting u. Fournesaux) 240.
- Azoxytoluol (v. Pechmann und Nold) 943; (Michaelis u. Peton) 1282.
- Bact. acetigenum (Henneberg) 747.
- Bacillus Coli (Péré) 518.
- Bacillus Ellenbachensis (Stutzer u. Hartleb) 749.
- Bacillus mesentericus (Holz) 749.
- Bacillus tartricus (Crimbert und Fiequet) 682.
- Bäuchapparat für Gewebe (Gebauer) 1256*.
- Bakterien, aromabildende, im Emmen-thaler Käse (Burri) 267. — denitrifi-zierende (Jensen) 268, 518; (Stutzer) 517. — im Miste (Severin) 515. — Zers. von salpetersauren Salzen (Severin) 73.
- Baldrianöl (Gerber) 128.
- Balsame, Unters. (Dieterich) 1205.
- Balsamkräutöl (Schimmel & Co.) 258.
- Barbatinsäure (Hesse) 1901.
- Bariumborid (Moissan u. William) 234.
- Bariumcäsiumferrocyanid (Howe u. Camp-bell) 554.
- Bariumcäsiumruthenocyanid (Howe und Campbell) 554.
- Bariumcarbid, Dissociation (Gin und Le-leux) 879.
- Barium-Eisen-Kaliumnitrit (Przibylla) 309.
- Bariumferrat (Moesser) 868.
- Bariumkaliumferrocyanid (Howe u. Camp-bell) 554.
- Bariumkaliumruthenocyanid (Howe und Campbell) 554.
- Barium-Kupfer-Ammoniumnitrit (Przibylla) 308.
- Barium-Kupfer-Kaliumnitrit (Przibylla) 308.
- Barium-Nickel-Ammoniumnitrit (Przibylla) 309.
- Bariumpervanadat (Scheuer) 988.
- Bariumsulfid, wasserfreies (Mourlot) 770.
- Bariumtrinitrit (Dennis u. Benedict) 878.
- Baryt, Nachw. (Hempel) 222.
- Basalte d. Steiermark (Sigmund) 1117.
- Base (C_6H_5NS)₂ (Edinger) 49. — $C_{10}H_{11}N$ (Plancher) 464. — $C_{10}H_{11}NH_2$ (Wallach u. Laufer) 572. — E. Fischer'sche aus Methylalkohol und Jodmethyl (Brunner) 1112. — vom Schmelzpunkt 216° aus Tolidin u. Formaldehyd (Kindberger & Co.) 1250*.
- Basen, organ., Verb. mit sauerstoffhaltigen Salzen (Tombeck) 969. — der vierten Gruppe, Analyse (Possetto) 634.
- Basilikumöl (Dupont u. Guerlain) 744.
- Batochromin (Kurnakow) 1159.
- Batterie, galvanische, mit Luftdepolarisation (de Rufe de Lavison) 292*.
- Baumégradation, neue (Bernard) 763.
- Baumstamm, chem. Physiologie (Vander-velde) 466.
- Baumwollbleiche (Scheurer) 1044.
- Baumwolle, Erzeug. v. Seidenglanz (Bunt-rock) 1045, 1249.
- Baumwollsaamenöl, Entdeckung in Öge-mischen (Morpurgo) 1208.
- Bauzit, Handelsanalyse (Philips und Har-cock) 905. — Konst. u. Bildg. (Bourget) 406. — (Fiebelkorn) 686.
- Behandlungsdauer bei chem. Arbeiten (Opel) 1086*.
- Beize v. Rouil, Unters. (Geschwind) 535.
- Beizen von Wolle mittels Borylschwefel. (Eberle) 1287*.
- Beizenfarbstoff aus Dinitroanthrachrysondisulfos., (Farbwerke) 358*.
- Beizenfarbstoffe, blaugrüne, d. Anthracen-reihe, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 296*.
- Belladomin (Pinner) 679.
- Benzakonin (Cash u. Dunstan) 858.
- Benzalacetonaftol (v. Kostanecki) 1189.
- Benzalacetophenon, stickstoffhaltige Ab-kömmlinge (Tambor u. Wildi) 838.
- Benzalacetophenonanilin (Tambor u. Wildi) 839.
- Benzalacetophenonnaphthylamin (Tambor u. Wildi) 839.
- Benzalacetophenontoluidin (Tambor und Wildi) 839.
- Benzalanilinacetessigester (Schiff) 1097.
- Benzalanilinalonester (Schiff) 1098.
- Benzalbremskatechinkohlensäurehydratid (Einhorn u. Lindenberg) 1022.
- Benzaldehyd (Claisen) 1226. — Einw. von Brompropionsäurester (DaIn) 668. — Glykol (Reik) 208. — Verb. gegen alko-holisches Natriumäthylat (Nef) 315. — Verb. gegen Essigsäureanhydrid (Nef) 814. — Verhalten gg. Phenol (Michaeli) 1295.
- Benzaldehydäthylacetat (Claisen) 1226.
- Benzaldehydbromtolylhydrazon (Hewitt u. Pope) 570.
- Benzaldehydphenylhydrazonsäure, Einw. v. Diphenyltetrazochlorid (Wedekind) 1172.
- Benzaldehydsulfosäure, Darst. (Gnehm u. Schtülle) 564.
- Benzaldehydsulfosäurephenylhydrazon (Gnehm u. Schtülle) 564.

- Benzaldoxim (Hälsig) 48.
 Benzaldiacetessigester (Schiff) 1098.
 Benzaldiacetophenon (Newman) 889.
 Benzalmethylhydrazin (Harries u. Haga) 461.
 Benzalpiperalacetone (v. Kostanecki und Maron) 1177.
 Benzalresacetophenonmonoäthyläther (Emilewicz u. v. Kostanecki) 1185.
 Benzamidsulfonsäure (Sohon) 1106.
 Benzanilidosulfonsäure (Sohon) 1106.
 Benzdiäthylacetal (Em. Fischer u. Giebe) 824.
 Benzdimethylacetal (Em. Fischer u. Giebe) 937.
 Benzenylaminophenol (Ransom) 1278.
 Benzenylanilidoxim (Ley) 721.
 Benzenylanilidoximbensyläther (Ley) 721.
 Benzenylbenzyloxyamidphenylimidin (Ley) 722.
 Benzenylchloranilidoxim (Ley) 722.
 Benzenylnitrilanilidoxim (Ley) 722.
 Benzenyltoluidoxim (Ley) 721.
 Benzhydrol (Nef) 186.
 Benzhydrolacetat (Nef) 186.
 Benzhydroläther (Nef) 186.
 Benzhydroxamsäure, Benzylester (Jones) 565.
 Benzidin, dichlorierte Base (Levinstein Limited) 295*.
 Benzidinreihe, Darst. v. Oxamins. (Farbenfabriken) 541*.
 Benzidinumlagerung (Nef) 371.
 Benzil (Kaufmann) 1282.
 Benzimidazole, Azimidoverbb. (v. Niementowski) 725.
 Benzimidoäthylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
 Benzimidoisobutylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 570.
 Benzimidomethylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
 Benzimidonormalpropylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
 Benzin v. Kleiderreinigungsanstalten, Desinfektionswert (Ruepp) 580.
 Benzochinon, thermische Unterss. (Valeur) 207.
 Benzoesäurefenchylester (Bouchardat und Lafont) 893.
 Benzoesäuremethylester, Nitrierung (Taverne) 988.
 Benzoesäurereihe, thermochem. Unterss. (Rivals) 172.
 Benzoesäuresulfinid, Trennung v. p-Benzoesulfamins. (Staßfurter Chem. Fab.) 1228*.
 Benzoflavin, Fluoreszens (R. Meyer) 10.
 Benzoin, Kondensation (Nef) 317. — Zers. (Engler u. Grimm) 192.
 Benzoinpinakon (Kaufmann) 1232.
 Benzojodhydrin (Merck) 857.
 Benzol, Einw. von Brom (Collie u. Frye) 835. 1103. — Einw. v. Tetraodiphenylchlorid (Castellaneta) 99. — Verb. mit Phosphorsäureanhydrid (Girau) 780.
 Benzolazocyanessigester (Weißbach) 1031.
 Benzolazonaphtalin (Michaelis und Peton) 1283.
 Benzolazopseudocumol (Michaelis u. Peton) 1283.
 Benzolazotetrahydronaphtol (Jacobson und Turnbull) 1268.
 Benzolazotoluol (Michaelis u. Peton) 1282.
 Benzolcarbonsäuren, Esterifizierung (von Pechmann) 984.
 Benzoldiazonium, benzolsulfonsaures (Hantzsch u. Schmiedel) 1176.
 Benzoldiazoniumacetat (Bamberger) 1111.
 Benzolhexabromid (Matthews) 834. 1103.
 Benzolhexachloride, isomere, Konst. (Matthews) 205.
 Benzolkern (Vaubel) 43.
 Benzolsulfinsäure (Hantzsch u. Schmiedel) 1176. — als Reagens (Hinsberg) 123. — Rk. von Diazokörpern (Hantzsch und Schmiedel) 1175.
 Benzolsulfnaphtalid (Wheeler, Smith und u. Warren) 58.
 Benzoltetradimetaphosphors. (Giran) 781.
 Benzonitrolbraun G (Reverdin) 867.
 Benzonitrol dunkelbraun N (Reverdin) 867.
 Benzonitrolfarbstoffe (Reverdin) 867.
 Benzophenon (Hantzsch u. v. Hornbostel) 340. — (Klages u. Allendorff) 1233. — Derivv. (Matthews) 1178. — unterkühltes, Krystallisation (Schaum) 1177.
 Benzophenonhexachlorid (Matthews) 1178.
 Benzoxalol (v. Niementowski) 331.
 Benzolacethydroxamsäure, Benzylester (Jones) 565.
 Benzolacethydroximsäure, Benzylester (Jones) 565.
 Benzoylacetone (W. Traube) 670.
 Benzoylacetphenetidin (Fogliano) 501.
 Benzoylacylbenzoylhydroxylamin (Jones) 565.
 Benzoylacylbenzylhydroxylamin (Jones) 565.
 Benzoylameisensäurecarbonsäure (Graebe u. Trümpy) 840.
 Benzoylamidotetramethylphenylendiamin-pikrat (Pinnow u. Wagner) 377.
 Benzoylamidovalerians. (Salkowski) 1096.
 Benzoylamidozimmtsäure (Erlenmeyer jr.) 379.
 Benzoylaminophenol (Ransom) 1277.
 Benzoylbenzamidonormalpropylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 570.
 Benzoylbenzimidäthylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
 Benzoylbenzimidisobutylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 570.
 Benzoylbenzimidomethylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
 Benzoylbenzolsulfanilid (Wheeler, Smith u. Warren) 58.
 Benzoylbenzolsulfnaphtalid (Wheeler, Smith u. Warren) 58.

- Benzoylbenzylamin (Boeseken) 95.
 Benzoylbensylisotriazol (Boeseken) 94.
 Benzoylbuttersäure (Kuhn) 888.
 Benzoylcarbonylaminophenol (Ransom) 1278.
 Benzoylchlorid, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.
 Benzoylcumol (Klages u. Allendorff) 1233.
 Benzoylcyanid (Claisen) 1266.
 Benzoyldiphenylsulfon (Newell) 1135.
 Benzoylessigester (Hantzsch und v. Hornbostel) 340; (W. Traube) 669; (Schiff) 1098. — Diphenylhydrazon (Hantzsch u. Hornbostel) 340.
 Benzoylessigsäure (Leighton) 730.
 Benzoylformylhydroximsäure, Benzylester (Jones) 567.
 Benzoylhexamethylenamin (Scharvin) 102.
 Benzoylhydrocotoin (Pollak) 687.
 Benzoylisobutylisotriazol (Boeseken) 94.
 Benzoylisotriazol, Anilid (Boeseken) 94.
 Benzoylmesitylen (Klages und Allendorff) 1283.
 Benzoylnaphtylamin (Young u. Clark) 342.
 Benzoylnaphtylcarbamid (Young u. Clark) 342.
 Benzoylnitrodiphenyloxytriazol (Young u. Stockwell) 945.
 Benzoylnitrophenylsemicarbazid (Young u. Stockwell) 945.
 Benzoyloxybromtriacetamin (Pauly) 1127.
 Benzoyloxyphenylurethan (Ransom) 1277.
 Benzoylpellotin (Heffter) 741.
 Benzoylphenolsulfonsäureamid (Schreinemakers) 379.
 Benzoylphenolsulfonsäurechlorid (Schreinemakers) 379.
 Benzoylphenylisotriazol (Boeseken) 93.
 Benzoylphenylnaphtyloxytriazol (Young u. Stockwell) 945.
 Benzoylphenylsemicarbazid (Young und Annable) 95.
 Benzoylphenyltolylxytriazol (Young und Stockwell) 945.
 Benzoylphloroglucindimethyläther (Pollak) 687.
 Benzoylpropionsäure (Fittig u. Ginsberg) 453; (Kugel) 454; (Klobb) 1234.
 Benzoylpropionsäureäthylester (Kugel) 455.
 Benzoylpropionsäuremethylester (Kugel) 455.
 Benzoylpseudocumol (Klages u. Allendorff) 1283.
 Benzoylsemicarbazid (Widman und Cleve) 846.
 Benzoylsuperoxyd, Bildg. (Jorissen) 380.
 Benzoyltetramethyldihydrochinolin (Piccinini) 1060.
 Benzoyltolylisotriazol (Boeseken) 93.
 Benzoyltolylsemicarbazid (Young u. Stockwell) 945.
 Benzoyltrimethyldihydrochinolin (Piccinini) 1061.
 Benzoyltyrosin (Erlenmeyer jr. u. Halsey) 374.
 Benzoylurethan (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
 Benzoylhydroxamsäure (Hantzsch u. Sauer) 243.
 Benzoylhydroxamsäurebenzyläther (Hantzsch u. Sauer) 242.
 Benzotoluidimidchlorid (Ley) 721.
 Benzotoluidosulfosäure (Bohon) 1106.
 Benzylamidozimmtsäureester (Hantzsch u. v. Hornbostel) 240.
 Benzylamin (Bischoff) 333.
 Benzylaminobuttersäureäthylester (Bischoff) 333.
 Benzylaminocarbonat (Bischoff) 333.
 Benzylaminocarbonsäuren, Reduktion (Einhorn) 1026.
 Benzylaminoisobuttersäureäthylester (Bischoff) 333.
 Benzylaminoisovaleriansäureäthylester (Bischoff) 333.
 Benzylaminopropionsäureäthylester (Bischoff) 333.
 Benzylbrenztraubensäure (Wialicens und Münzesheimer) 929.
 Benzylbrenztraubensäure, Amid (Fittig u. Petkow) 454.
 Benzylchlorid, Zers. (Vandevalde) 438.
 Benzylchlorisobenzaldoxim (Neubauer und Behrend) 201.
 Benzylcyanid (W. Traube) 670. — Rik. gegenüber Alkylhaloiden (Nef) 188.
 Benzylidihydroisindol (Scholtz) 843.
 Benzylguajakol (di Boscogrande) 207.
 Benzylhydroxylamin (Hälsig) 48; (Neubauer u. Behrend) 202.
 Benzylidenacetessigester (Knoevenagel) 1101.
 Benzylidenäthylphenylthiohydantoin (Andreasch) 614.
 Benzylidenbisacetessigester (Knoevenagel) 1101.
 Benzylidendiisonitramin (H. Traube) 671.
 Benzylidenpapaverinium (Claus u. Kassner) 255.
 Benzylidenxyliten (Kerp u. Müller) 339.
 Benzylimidoacetophenon (Hantzsch und v. Hornbostel) 340.
 Benzylimidobenzophenon (Hantzsch und v. Hornbostel) 340.
 Benzylimidohydrozimmtsäureester (Hantzsch u. v. Hornbostel) 340.
 Benzylindolcarbonsäureester (Wialicens u. Münzesheimer) 929.
 Benzylisonitraminessigsäure (Sielaff) 665.
 Benzylisoönanthaldoxim (Neubauer u. Behrend) 201.
 Benzylisooxazolonecarbonsäureäthylester (Metzner) 195.
 Benzylisosalicylaldoxim (Neubauer u. Behrend) 201.

- Benzylisozimmtaldoxim (Neubauer u. Behrend) 201.
- Benzylmalonsäureester (Wislicenus u. Münzesheimer) 929.
- Benzylmesitylen (Klages u. Allendorff) 1233.
- Benzylmethan (Hantzsch) 672.
- Benzylmethylketon (Metsner) 195.
- Benzylnitroisobenzaldoxim (Neubauer und Behrend) 200.
- Benzylnitroisozimmtaldoxim (Neubauer und Behrend) 201.
- Benzylloxallessigester (Wislicenus u. Münzesheimer) 928.
- Benzylxyisobenzaldoxim (Neubauer und Behrend) 201.
- Benzylpapaveraldinammoniumhydroxyd (Claus u. Kassner) 256.
- Benzylpapaverinumoxyd (Claus u. Kassner) 256.
- Benzylphenolacetat (Peratoner u. Vitale) 1053.
- Benzylphosphinsäurephenylester (Michaelis u. Kaehne) 1286.
- Benzylpseudocumol (Klages u. Allendorff) 1233.
- Benzylpyrotartrimid (Kling) 323.
- Benzyltoluol (Klages u. Allendorff) 1233.
- Benzyltriphenoxyphosphoniumchlorid (Michaelis u. Kaehne) 1286.
- Bernsteinsäure, Best. (Bordas, Joulin und Raczkowski) 1310. — Best. in d. Weinen (Schmitt und Hiepe) 225. — Dialdehyd (Harries) 450. — Methylal d. Halbaldehyds (Harries) 449.
- Bernsteinsäuren, substituierte (Auwers) 197. — zweifach gebromte (Lossen, Reich, Mendthal u. Riebensahm) 661.
- Beryllium (Boudouard) 435. — Darst. (Liebmann) 484*. — Darst. durch Elektrolyse (Lebeau) 879. — Trennung von Beryllium (Havens) 476.
- Berylliumlegierungen, Darst. (Lebeau) 310. 496.
- Betain, Bestandteil d. Wurzel v. *Althaea officinalis* (Orlow) 37.
- Bitorcinolcarbonsäuremethylester (Hesse) 1137. 1303.
- Bromurocaninsäure (Hantzsch) 891.
- Decylbernsteinsäure (Auwers) 197.
- Decylbernsteinsäuren, symmetrische (Auwers u. Betteridge) 199.
- Eichenwachs, ausländisches gelbes (Dietze) 535. — Jodzähl. (Guyer) 639. — Prüfung (Niederstadt) 147.
- Eier, Eiweiße- u. Glutintrübungen (Reinke) 157. — Klären (Tauer und Bornstein) 591*. — obergäriges (Heinemann) 696*. — Säurebest. (Ott) 148. 149. 226. 276.
- Eiweiß, 352. — Untersuchungsmethoden (Prior) 276.
- Eranalyse, refraktometrische (Zikes) 1311.
- spektrometrische-ärometrische (Prior) 38; (Tornøe) 270.
- Biere, Best. von Neutralisationsmitteln (Spaeth) 419.
- Bierhefen, Variation (Hausen) 745.
- Bierwürze, Läutervorrichtung (Pütz) 1221*.
- Biologische Wrkg. d. Körper (Curci) 997.
- Bisabolmyrrha (Dieterich) 215.
- Bisdiazobenzolanilid (Hantzsch) 891.
- Bismarckbraun (Täuber u. Walder) 246.
- Bistriphenyltetrazoliumhydroxyd (Wedekind) 1175.
- Bittermandelwasser, Titration (Stood) 534.
- Bitumenarten, Schwefelgehalt (Peckham, S. F. u. H. E.) 474.
- Biuret (Schiff) 375. 665.
- Biuretkali (Schiff) 375.
- Biuretkupferoxydkali (Schiff) 375.
- Biuretnatron (Schiff) 375.
- Biuretreaktion (Schiff) 375. 665. — im Menschenharn (Stokvis) 263.
- Blanc fixe, Fabrikation (Jurisch) 806.
- Blancfix, Gewinnung aus zinkhaltigen Kiesabbränden (Stahl) 356.
- Blaudämpföfen (Lengsholz, Ch. u. J.) 1184*.
- Blei, Best. (Jean) 859. — Best. in Erzen (Moldenhauer) 1065. — Best. geringer Mengen in Leitungsw. (Liebrich) 1151. — Best. in versäurten Eisenblechen u. Nahrungsmittelkonserven (Carles) 798. — Löslichkeit in Ammoniak (Endemann) 180.
- Bleiacetat, Darst. (Schmidt) 539*.
- Bleiakkumulator, elektromotorische Kraft (Dolezalek) 545.
- Bleicarbonat, Bedeutung in d. chem. Analyse (Morpurgo) 532.
- Bleichen v. Baumwollgeweben (Scheurer) 1044; (Seheurer u. Brylinski) 1045.
- Bleicherdev. R. H. Paulke (Marpmann) 1247.
- Blei-Eisen-Kaliumnitrit (Przibylla) 309.
- Bleiglantz, Leitfähigkeit (Bernfeld) 548.
- Bleijodid (Bancroft) 709.
- Blei-Kupfer-Ammoniumnitrit (Przibylla) 308.
- Blei-Nickel-Ammoniumnitrit (Przibylla) 309.
- Blei-Nickel-Kaliumnitrit (Przibylla) 309.
- Bleioxyd, reines, Darst. (Leclère) 221.
- Bleipervanadat (Scheuer) 983.
- Bleisaccharat, Auswaschen (Kassner) 360*.
- Bleisulfochromit (Schneider) 867.
- Blitzlichtapparat (Bruns) 360*.
- Blödit (Darapsky) 526.
- Blut, Best. d. Eisens (Jolles) 530. — Eisengehalt (Hladik) 623. — d. Schlangen u. Vipern, toxische u. antitoxische Eigenschaften (Wehrmann) 132. — Zucker-gehalt (Kolisch und v. Stejskal) 636. — Zustand d. Zuckers (Arthus) 260.
- Blutalkaleszenz (Thomas) 950.
- Blutauspumpung (Geppert) 414.
- Blutfarbstoff, Nachweis im Harn (Arnold) 1002.
- Blutgase, Wrkg. narkotischer Stoffe (Thomas) 950.

- Blutgerinnung (Arthus) 260.
 Blutgifte (Brieger u. Uhlenhuth) 950.
 Blutkörperchen, Eindringen d. Salze einiger
 Stickstoffbasen (Hedin) 896. — rote und
 weiße (Hamburger) 1189.
 Blutnachweis, spektraler (Ipsen) 417.
 Blutsaure, neues Glykoproteid (Zanetti)
 625.
 Boden, Best. d. N (Kuntze) 998. — Kali-
 bedürfnis (Lemmermann) 521. — Nitri-
 fikation (Schloessing) 75.
 Bohnenkrautöl (Schimmel u. Co.) 258.
 Bor, Atomgew. (Armitage) 657. — Nachw.
 (Hempel) 222.
 Borax, Darst. (Massau u. Tilière) 648*. —
 Darst. (Rickmann u. Rappe) 1181*.
 Borneol (Tollocsko) 105; (Schimmel & Co.)
 991.
 Bornylamine, isomere (Forster) 1172.
 Bornylester (Schimmel & Co.) 991.
 Borsäure, Best. (Gladding) 1064. — Best.
 im Wein (Delle) 641. — Darst. (Rick-
 mann und Rappe) 1181*. — Nachw. in
 Fleisch u. Wurst (Haeffelin) 1065.
 Braunstein, Wertbest. (Nothomb) 631.
 Breitleichverfahren für vegetabilische Ge-
 webe (Pieper) 870*.
 Brenstraubensäureester, Acetal (Claisen)
 1297.
 Briquet, klein stückiges, Darst. (Heye und
 Konsolidierte Sollinger Braunkohlen-
 werke) 294*.
 Brillantbordeaux S. (Reverdin) 867.
 Brillantschwarz in der Wollfärberei
 (Otto) 809.
 Brennöfen, kontinuierliche (Günther) 694*.
 Brennstoff, fl., Zündvorrichtung (Boehm)
 1221*.
 Brennstoffe, chem. Analyse (Campredon)
 964. 1008. 1077. 1078.
 Brenscain (Merck) 857.
 Brenskatechin (J. Meyer) 44; (Peratoner
 u. Vitale) 1058. — Abkömmlinge (Hesse)
 1103. — Derivv. (Cousin) 1028. — neue
 Derivv. (Cousin) 616.
 Brenskatechinähnliche Substanz in den
 Nebennieren (v. Fürth) 66.
 Brenskatechincarbonat (Einhorn u. Linden-
 berg) 1021.
 Brenskatechindisulfosäure (Cousin) 617.
 1024.
 Brenskatechinkohlensäureäthylester (Ein-
 horn u. Lindenberg) 1021.
 Brenskatechinkohlensäureamylester (Ein-
 horn u. Lindenberg) 1021.
 Brenskatechinkohlensäureanilid (Einhorn u.
 Lindenberg) 1021.
 Brenskatechinkohlensäurediäthylamid (Ein-
 horn u. Lindenberg) 1022.
 Brenskatechinkohlensäurehydrasid (Ein-
 horn u. Lindenberg) 1022.
 Brenskatechinkohlensäurephenetidid (Ein-
 horn u. Lindenberg) 1021.
 Brenskatechinkohlensäurepiperidid (Ein-
 horn u. Lindenberg) 1022.
 Brenskatechinmonobenzoat (Peratoner und
 Vitale) 1058.
 Brenskatechinmonosulfosäure (Cousin) 617.
 Brenskatechinsulfosäure (Cousin) 1024.
 Brenstraubensäure (Hewitt u. Pope) 570.
 Brenstraubensäureäthyläther (Hewitt und
 Pope) 570.
 Brom, Best. in Salzwässern (Richards) 271.
 — Löslichkeit in W. (Dietze) 1094. —
 Nachw. im Harn (Jolles) 960. — Trennung
 u. Best. (Carnot) 529. 558. 904.
 Bromacetonaphthalidetrachlorid (Claus und
 Jäck) 577.
 Bromacetoxybenzalmethyltolylketon
 (Feuerstein u. v. Kostanecki) 1188.
 Bromacetoxybenzylacetophenon (Feuer-
 stein u. v. Kostanecki) 1188.
 Bromacetylcodeinmethylhydroxyd (Vonger-
 ichten) 119.
 Bromacetylcodeinmethyljodid (Vongerich-
 ten) 119.
 Bromacetylcumarin (Rap) 881.
 Bromacetyliden (Nef) 186. 369.
 Bromacetylidendiiodid (Nef) 369.
 Bromacetylnaphtoläthyläther (Kunckell u.
 Johannsen) 606.
 Bromacetylnaphtolmethyläther (Kunckell
 u. Johannsen) 606.
 Bromacrolein, Acetal (Claisen) 1226.
 Bromäthyndiphenylamidin (v. Pechmann)
 93.
 Bromäthoxychinolin (Claus u. Howitz) 252.
 Bromanhydrocamphoronsäure (Bredt) 333.
 Bromanhydrocamphoronsäurechloride
 (Bredt) 333.
 Bromanhydrocamphoronsäuremonomethyl-
 ester (Bredt) 333.
 Bromanil, Einw. v. Cyanamid (Imbert) 714.
 Bromantidiasoimidocyanid (Hantsch und
 Schmiedel) 1176.
 Bromate, elektrolytische Darst. (Vauzel)
 1259.
 Brombenzalindanon (Klobaki u. v. Kosta-
 necki) 1190.
 Brombenzolsulfonsäureäthylester (Kastk.
 Murrill u. Fraser) 329.
 Brombutyryläthylanilin (Bischoff) 334.
 Bromcampherchinon (Manasse u. Samad)
 342.
 Bromcampheroxalsäure (Tingle) 1113.
 Bromcodeinmethylat (Vongerichten) 119.
 Bromcodeinmethyljodid (Vongerichten) 119.
 Bromcyanidprozess (Sulman u. Teed) 334.
 Bromcyanocarboxylvinyllessigsäureäthyl-
 ester (Errera) 30.
 Bromdiacetylmorphin (Vongerichten) 118.
 Bromdiacetylmorphinmethylhydroxyd
 (Vongerichten) 119.
 Bromdiacetylmorphinmethyljodid (Vonger-
 ichten) 119.

- Bromdiazobenzol, Rk. mit Äthyl- u. Methyl-
alkohol (Cameron) 940.
Bromdiazobenzolmethyläther (Bamberger)
1111.
Bromdihydrocamphylsäure (Perkin jr.) 106.
Bromdiisobutylelessigsäureäthylester (Bent-
ley u. Perkin jr.) 510.
Bromdimethylglutarsäureäthylester (Perkin
jr. u. Thorpe) 1292.
Bromdimethylphenacylidenflaven (Feuer-
stein u. v. Kostanecki) 1187.
Bromdimethylphenylosotriazol (Poncio)
1080.
Bromdinitromethankalium (Scholl u. Brenn-
eisen) 1168.
Bromdinitroresorcin (Jackson u. Gallivan)
940.
Bromessigsäure (v. Pechmann) 93.
Bromessigsäurephenylester (Kunckell und
Scheven) 606.
Bromfette, Darst. (Merk) 1258*.
Bromhelicin (Van Waveren) 511.
Bromhemipinisoimidin (Bistrzycki u. Fink)
1237.
Bromindanon (Klobski u. v. Kostanecki)
1190.
Bromipin (Merek) 857.
Bromisobutylelessigsäureäthylester (Bentley
u. Perkin jr.) 107.
Bromisobutyltoluol (Verley) 450.
Bromisobutyrylälthylanilin (Bischoff) 334.
Bromisobutyrylmethylanilid (Bischoff) 333.
Bromisobuttersäureester, Einw. v. Zink auf
ein Gemisch mit Furfurol (Dañ) 884.
Bromisovaleriansäureester, Einw. v. Zink
auf ein Gemisch mit Benzaldehyd (Dañ)
884.
Bromisovalerylälthylanilin (Bischoff) 334.
Brommaleinsäure (Walden) 196.
Brommerochinen (Grimaux) 782.
Brommerochinenbromhydrat (Grimaux)
782.
Brommethylanisylketon (Kunckell und
Scheven) 606.
Brommethyläthylelessigsäure (Auwers und
Fritzweiler) 199.
Brommethylbromphenylketon (Collet) 47.
Brommethylchlorphenylketon (Collet) 47.
Brommethyldioxyphenanthren, acetyliertes
(Vongerichten) 119.
Brommethylmorphimethin (Vongerichten)
119.
Brommethylphenylketon (Kunckell und
Johannsen) 606.
Brommethyltolylanisidin (Scholtz) 848.
Brommethyltolylaphtylamin (Scholtz) 848.
Brommonoacetylmorphinhydroxyd (Vonge-
richten) 119.
Brommonoacetylmorphinmethylhydroxyd
(Vongerichten) 119.
Brommorphin (Vongerichten) 118.
Brommorphinmethyljodid (Vongerichten)
119.
Bromnaphtochinolin (Claus und Bessler)
736.
Bromnaphtochinolinchloromethylat (Claus u.
Bessler) 736.
Bromnaphtochinolinjodmethylat (Claus u.
Bessler) 736.
Bromnitrobremskatechin (Cousin) 1024.
Bromnitromethan, Darst. (Tscherniak) 18.
Bromnitroisopropan (Piloty) 830.
Bromoform, Zers. durch wss. Kali (Desgrez)
32. 606.
Bromopiansäure (Bistrzycki u. Fynn) 1235.
Bromopiansäureamid (Bistrzycki u. Fink)
1236.
Bromopiazon (Bistrzycki u. Fynn) 1235.
Bromoxyacetophenon (Feuerstein und v.
Kostanecki) 1188.
Bromoxybenzalacetophenon (Feuerstein u.
v. Kostanecki) 1188.
Bromoxybenzalmethylolylketon (Feuer-
stein u. v. Kostanecki) 1188.
Bromoxybenzylacetophenon (Feuerstein u.
v. Kostanecki) 1188.
Bromphenacylidenflaven (Feuerstein u. v.
Kostanecki) 1187.
Bromphenolbenzozat (Peratoner u. Vitale)
1053.
Bromphenoxycetylphenylhydrazid (Vande-
velde) 988.
Bromphenoxysesigsäurechlorid (Vande-
velde) 988.
Bromphenyldihydroisindol (Scholtz) 1109.
Bromphenylhydrazin (Bamberger) 1111.
Bromphenylphenoxacetat (Vandeveld) 988.
Bromphosgenit, künstl. Darst. (de Schulten)
134.
Brompikrin, Begleiter (Scholl und Brenn-
eisen) 1168. — Einw. von Cyankalium
(Scholl u. Brenneisen) 1166.
Brompikropodophyllin (Dunstan u. Henry)
1133.
Brompodophyllotoxin (Dunstan u. Henry)
1133.
Brompropionylälthylanilin (Bischoff) 334.
Brompropionylmethylanilid (Bischoff) 333.
Bromsäure, Reduktion (Judson u. Walker)
914.
Bromsalicylsäure, Darst. (Van Waveren)
499.
Bromsaures Natrium, Polymorphie u. op-
tische Anomalien (Brauns) 1084.
Bromsilbergelatine, Einw. v. Formaldehyd
(Heilbronner) 289.
Bromtolylallylthiosemicarbazid (Hewitt u.
Pope) 570.
Bromtolylhydrazin (Hewitt u. Pope) 570.
899.
Bromtolylhydrazone (Hewitt u. Pope) 570.
Bromtolylphenylthiosemicarbazid (Hewitt
u. Pope) 570.
Bromtolylsemicarbazid (Hewitt und Pope)
570.
Bromtriacetamin (Pauly) 1126.

- Bromtrimethylpiperidin (Pauly u. Harries) 1125.
 Bromvinylidenoxanilid (v. Pechmann) 93.
 Bromwasserstoffsäure, Darst. (Vandenberghe) 917.
 Bronchialdrüsen, wirksame Substanz (Hofmann Nachf.) 542*.
 Bromsimtaldehyd, Acetale (Claiassen) 1226.
 Bronsepulver, plättchenförmiges (Elektrizitätsges. Gelnhausen) 548*.
 Bronsen, vorgeschichtliche (Olshausen) 558.
 Bronsitamphibolit (Sauer) 186.
 Brot, fadenziehendes (Holz) 749.
 Buchweizen, Zus. (Balland) 75.
 Bügelwäsche (Gussone) 231*.
 Bürette mit Glashahn 165. — zum Messen d. Fil. (Bleier) 1089. — mit Tropfverschlufs (Nentwig) 1257.
 Busenbrenner mit Schraubenhahnverschlufs (Meyer) 970. — tropfsicherer (Evans) 165; (Fletcher) 970.
 Butanolid (Blaise) 1170.
 Butenylbenzol (Reik) 208.
 Butter, achtzehn Jahre alte (Clayton) 802. — Bakterienbefunde (Hormann u. Morgenroth) 900. — d. Handels, Analyse (Viollette) 1204. 1811. — Kontrolle (Farnsteiner u. Karsch) 418. — mikroskopische Unters. auf Bakterien (Both) 224. — Nachw. fremder Fette (Cochran) 1069. — Nachw. v. Glucose (Crampton) 905. — v. Sesamöl (Soltsien) 224. 1069; (Neufeld) 906. — Unters. auf d. Refraktometer (Swaving) 352. — Unters. (Kohlmann) 755. — Unters. auf Sesamölgehalt (Soltsien) 224. 1069. — Wassergehalt (Halenke) 400.
 Butterfett, Best. (Delen) 638.
 Buttersäure, Umwandlung in Isobuttersäure (Erlenmeyer sen.) 821.
 Butylalkohol, tertiärer (Denigès) 1809.
 Butylamin (Menschutkin) 702.
 Butylenpentacarbonsäureester (Beckh) 440.
 Butylen-tetracarbonsäure (Beckh) 441.
 Butyltoluol, tertiäres (Verley) 450.
 Butyronitril, Leitfähigkeit (Dutoit und Friederich) 1258.
 Butyrylbenzolsulfanilid (Wheeler, Smith u. Warren) 58.
 Carvacroljodid 134.
 Cacteen, chem. u. pharmakologische Kenntnis (Heffter) 741.
 Cadinen (Schimmel & Co.) 991.
 Calciumnitrid (Dennis u. Benedict) 878.
 Caffeinkolatannat (Knox u. Prescott) 579.
 Caffeinnatriumbenzoat (Rolla) 678.
 Caffeinverbindung in d. Kolanusf (Knox u. Prescott) 577.
 Calcistrontit (Laspeyres) 405.
 Calcit aus d. Siebengebirge (Busz) 1034.
 Calciumborid (Moissan u. Williams) 234.
 Calciumcarbid (Sieber) 1211. — Analyse 858. 1000. — Anw. sur Darst. v. absolutem Alkohol (Yvon) 819; (Vitali) 1225. — mit Zuckerstoffen überzogenes (Létang) 487*.
 Calciumchlorhydrophosphatlösungen (Barrillé) 435.
 Calciumhydrat, wasserhaltiges (Karcz) 434.
 Calcium-Kupfer-Kaliumnitrid (Frisch) 908.
 Calciumpervanadat (Scheuer) 983.
 Calciumphosphoglycerat (Adrian u. Trillas) 1050. — Best. (Adrian u. Trillas) 754.
 Calciumphosphoglycerinat (Adrian u. Trillas) 181. 214. — (Astruc) 519.
 Calciumsulfat, Einw. auf Alkalibehode (Ditte) 981. — wasserfreies (Lacroix) 638.
 Calciumvanadat (Scheuer) 983.
 Camphansäure (Blanc) 1278.
 Camphansäureäthylester (Bredt u. Homben) 382.
 Campher (Blanc) 1278. — Einw. v. Äthyl-oxalat (Tingle) 1112. — Konst. (Rap) 381; (Bredt u. Rübel) 384. — neuer isomerer, aus Pinen (Wallach u. Smythe) 573. — Sulfonverb. (Reychler) 619.
 Campheräthylestersäure (Anschütz) 29.
 Campherchinon, Rkk. (Manasse u. Samuel) 341.
 Campherderivate (Blanc) 1278.
 Campheröl, leichtes, als Petroleumersatz (Gans) 289.
 Campheroxalssäurephenylhydrason (Tingle) 1113.
 Campheroxim, Einw. v. salpetriger Säure (Angeli) 675.
 Campherphoron (Kerp u. Müller) 387. — Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd (Kerp u. Müller) 389.
 Campherphoroxim (Kerp u. Müller) 389.
 Camphersäure (Gardner u. Cockburn) 573. — (Blanc) 1055. — Konst. (Bouvesault) 250; (Blanc) 1056. — Synthese (Bentley u. Perkin jr.) 107. 508. — Zers. durch Schmelzen mit Kali oder Natron (Crawley u. Perkin jr.) 107. 505.
 Camphersulfonsäureamid (Reychler) 620.
 Camphersulfonsäureanilid (Reychler) 620.
 Camphersulfonsäurechlorid (Reychler) 619.
 Camphersulfonsäureoxim (Reychler) 620.
 Camphersulfonsäurephenylester (Reychler) 620.
 Camphersulfonsäurephenylhydrason (Reychler) 620.
 Campholen (Blanc) 1279.
 Campholinensäure (Blanc) 1279.
 Campholsäure (Blanc) 1278.
 Camphoransäure (Bredt) 381.
 Camphoransäuredimethylester (Bredt) 384.
 Camphorpyrrolsäureanhydrid (Gardner u. Cockburn) 575.
 Camphoron (Bredt u. Rübel) 384.
 Camphoronanilsäure (Perkin und Thorpe) 250.

- Camphoronsäure (Bredt) 381. — isomere, Synthese (Schryver) 108. 510. — Synthese (Perkin u. Thorpe) 248.
- Camphoronsäuremonomethylester (Bredt) 384.
- Camphoroxol 183.
- Camphyphenylpyrazolcarbonsaures Methyl (Tingle) 1114.
- Cannabinol (Wood, Spivey u. Easterfield) 948.
- Cannabinsäure (Wood, Spivey und Easterfield) 948.
- Cannellohlen, Konst. (Renault) 629.
- Capitol 133.
- Captolepiritus 133.
- Carbäthoxyhydroxamsäure (Jones) 567. — Äthylester (Jones) 567. — Benzylester (Jones) 568. — Dibenzolderiv. (Jones) 568. — Methylester (Jones) 567.
- Carbäthoxylbenzimidomethylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
- Carbanilphenylglycinester (Hentschel) 946.
- Carbide, Darst. durch Einw. v. Calciumcarbid auf d. Oxyd (Moissan) 178.
- Carbocyklische Verb. aus 1,5- und 1,6-Diketonen (Wialicenus) 888.
- Carbonamidohydrazoessigsäureäthylester (Traube u. Hoffa) 618.
- Carbonatotetraminkobalt (Miolati) 286.
- Carbonbenzoylameisensäure (Zincke und Egly) 1058.
- Carbonphenyldichloressigsäure (Zincke und Egly) 1058.
- Carbonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{HCl})\text{C}_6\text{H}_5$ (Ponzio) 1081.
- Carbonylaminophenol (Ransom) 1278.
- Carbonylchloropalladit (Fink) 775.
- Carbonyldimethacrylsäure (Doebner) 1168.
- Carbonyldimethylharnstoff (Em. Fischer u. Frank) 41.
- Carbonylkondensation (Nef) 183. 371.
- Carborundum, Fabrikation u. Eigenschaften (Kohn) 280.
- Carboxäthylxolessigsäureäthylester (Bouveault) 440.
- Carboxylglutarsäureester (Beckh) 441.
- Carboxylcyanlutakonsäureamid (Errera) 87.
- Carboxyphenylidihydroisindol (Scholtz) 1109.
- Cardamomenöle (Schimmel & Co.) 258.
- Carnaubasäure (Darmstädter u. Lifschütz) 608.
- Carnaubylalkohol (Darmstädter und Lifschütz) 608.
- Caronsäure, Synthese (Perkin u. Thorpe) 1292.
- Carubiose (Van Ekenstein) 85.
- Carvakrol (Reychler) 619.
- Carvenon (Kondakow u. Gorbunow) 105.
- Carvomenthol (Kondakow u. Gorbunow) 105.
- Carvon, Reduktionsprodd. (Wallach und Löhr) 572.
- Casein, Best. in Fäses (Poole) 152; in d. Milch (Denigès) 351. — Spaltung durch Salzs. (Panzer) 120. — Spaltung (Cohn-620. — Spaltungsprodd. bei d. Pankreas) verdauung (Biffi) 1179.
- Caseinquecksilber 520.
- Caseinquecksilberverbindung, Darst. (Farbwerke) 229*.
- Catechin (Kirmasse) 1138.
- Cedernblätteröl (Schimmel & Co.) 990.
- Cedernöl (Duyk) 784.
- Celluloid, unverbrennliches (Asselot) 810.
- Celluloidartige Prodd. aus Nitrocellulose, Darst. (Reid u. Carle) 1220*.
- Cellulose aus Torf (v. Feilitzen u. Tol- lens) 35. — Ferment (Omélianski) 269. — Spiritus (Simonsen) 808.
- Cellulosegärung (Omélianski) 269.
- Cellulosenitrate, höhere (Holtsema) 780.
- Cementestrich (Cramer) 813*.
- Cemente, hydranliche, Konst. (Newberry S. B. u. W. B.) 281.
- Cer (Boudouard) 235. — Atomgew. (Wyrouboff u. Verneuil) 811. — Bestimmung (v. Knorre) 142. — elementare Einheitlichkeit (Wyrouboff u. Verneuil) 235. — Nachw. (v. Knorre) 142; (Possetto) 634.
- Ceratophyllin (Hesse) 1308.
- Cersuperoxyd (v. Knorre) 148.
- Ceriterden (Job) 496.
- Cerium (Boudouard) 17. 435. — zusammen- gesetzte Natur (Brauner) 919.
- Ceriumacetat (Boudouard) 17.
- Ceronitrat (Merck) 857.
- Cerotinsäure (Darmstädter u. Lifschütz) 608.
- Cerotinsäurecholesterinester (Herbig) 859.
- Ceroxyd, Trennung v. Thonerde (Hints u. Weber) 144.
- Ceroxydul, schwefelsaures, Löslichkeit (Muthmann u. Rölig) 1265.
- Cerussit, künstl. Darst. (de Schulten) 135.
- Cerylalkohol (Darmstädter u. Lifschütz) 608.
- Chabasit, Verwitterung (Tammann) 302.
- Chemische Betrachtungen, elementare (Wald) 432.
- Chiclegummigajakharz (Dieterich) 215.
- Chilesalpeter (Pasqualini) 522. — Entstehung (Kuntze) 79. — schädliche Wirkung (Wagner) 400.
- Chinaldin (Delépine) 989.
- Chinaldincarbonsäure (Claus u. Momberger) 251.
- Chinaldindicarbonsäure (Pitzinger) 104.
- Chinhydrone (Biltris) 887.
- Chinin, Prüfung (Kubli) 581. — Glycero- phosphate (Folieres) 782.
- Chininglycerophosphat (Moncour) 1132.
- Chinizaringrünsulfosäure (Farbenfabriken) 869*.
- Chinizarinhydrat, Darst. (Farbenfabriken) 814*.
- Chinolin (Demoussy) 514; (Delépine) 989.
- Chinolinbasen (Delépine) 989. 1281.

- Chinolindicarbonsäure (Pfitzinger) 104.
 Chinolinfarbstoffe, neue Gruppe (Doebner) 1192.
 Chinologische Studien (de Vrij) 1243.
 Chinoxin, Einw. v. Chlor (Oliveri-Tortorici) 376.
 Chinone, aromatische, allgemeine Rk. (Blumenfeld u. Friedländer) 45. — v. hohem Molekulargew., Bildungswärme (Valeur) 1191. — thermische Unters. (Valeur) 207. 451.
 Chinonoxime (Valeur) 1232. — Einw. von Chlor (Oliveri-Tortorici) 376.
 Chinonoximmethyläther (v. Pechmann und Seel) 729.
 Chinopyrin (Merck) 857.
 Chlor, Best. in Salzwässern (Richards) 271. — Gewinnung (Frank) 1182*. — Trennung u. Best. (Carnot) 529. 858. 904.
 Chloracetal, Bildungs- und Verbrennungswärme (Rivals) 173.
 Chloracetaldehyd, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.
 Chloracetamidonaphthalin (Claus und Jäck) 576.
 Chloracetanilid (Hentschel) 13.
 Chloracetnaphthalidtetraclorid (Claus und Jäck) 576.
 Chloracetyl bromäthylphenoläther (Kunckell u. Johannsen) 606.
 Chloracetylchlorid, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.
 Chloracetylphenol (Kunckell u. Johannsen) 606.
 Chloräthansulfonsäure (Kohler) 21. — Ammoniumsals (Kohler) 22.
 Chloräthylmesitylen (Klages u. Allendorff) 1234.
 Chloräthylpseudocumol (Klages u. Allendorff) 1238.
 Chloral, Einw. v. Aluminiumchlorid (Mouneyrat) 1018. — schnelle Polymerisation (Mallet) 32. — Zers. durch wss. Kali (Desgrez) 32. 606.
 Chloralammoniak (Delépine) 830.
 Chloralhydrat, Kondensation mit Orcin (Hewitt u. Dixon) 1294. — Einw. der Amine (Belohoubek) 558. 663. — Rkk. (Nef) 318.
 Chloraniline (Bischoff) 213.
 Chloranilinophenyllessigsäureäthylester (Bischoff) 213.
 Chloranilinopropionsäureäthylester (Bischoff) 213.
 Chloranisol (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
 Chlorantidiazoidocyanid (Hantzsch und Schmiedel) 1176.
 Chlorasosafranon (O. Fischer und Hepp) 719.
 Chlorate, elektrolytische Darst. (Vaubel) 1259.
 Chlorbarim, Fabrikation (Jurisch) 806.
 Chlorbensenilidimidchlorid (Ley) 722.
 Chlorbrenzäure, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.
 Chlorbrenzäureamid, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.
 Chlorbrenzäureester, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.
 Chlorbrenzylchlorisobenzaldoxim (Neubauer u. Behrend) 201.
 Chlorbrenzylhydroxylamin (Neubauer und Behrend) 201.
 Chlorbrenzylisobenzaldoxim (Neubauer und Behrend) 201.
 Chlorbrenzylphenol (Peratoner und Vitale) 1053.
 Chlorbrensteinsäure (Walden) 299.
 Chlorbrenzkatechin (Peratoner u. Vitale) 1053.
 Chlorbrombenzol (Dobbie u. Marsden) 730. 1103.
 Chlorbrombenzol (Thomas) 1229.
 Chlorbrombernsteinsäure, stereoisomere (Walden) 196.
 Chlorcaffein (Em. Fischer) 324.
 Chlorcalciumlaug, Verarbeitung (Schwarz u. Weishut) 1182*.
 Chlorcalciumlösungen, Elektrolyse (Bischoff u. Foerster) 1264.
 Chlorcamphersäurediäthylester (Bredt und Houben) 382.
 Chlorchinaldincarbonsäure (Claus u. Momberger) 251.
 Chlorchinaldincarbonsäureester (Claus und Momberger) 251.
 Chlorchinolin (Claus u. Schaller) 112; (O. Fischer) 1128.
 Chlorcyanamid (Lamoult) 37.
 Chlordiasophenylsulfon (Hantzsch u. Schmiedel) 1176.
 Chlordihydrocamphylsäure (Perkin jr.) 106.
 Chloroessigester, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.
 Chloroessigsäureamid, Bildungs- und Verbrennungswärme (Rivals) 173.
 Chlorfencholphosphonsäure (Gardner und Cockburn) 109.
 Chlorfumar säureester, Synthesen (Beck) 440.
 Chlorguajakol (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
 Chlorguajakolbenzoat (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
 Chlorhelicin (Van Waveren) 511.
 Chlorhydrocörlignon (Liebermann u. Cybulski) 1134.
 Chlorisopropylphenol (Peratoner u. Vitale) 1053.
 Chlorkalk, Bildg. u. Zus. (Ditz) 309.
 Chlorkobaltite (Kurnakow) 1160.
 Chlorkresol (Peratoner u. Coronedi) 1053.
 Chlorkresolmethyläther (Peratoner u. Ortoleva) 1054.

- Chlorkuprit (Kurnakow) 1160.
 Chlorlepidin (Besthorn u. Byvanck) 1130.
 Chlorlepidinsäure (Besthorn u. Byvanck) 1181.
 Chlormagnesiumlauge, Verarbeitung (Schwarz u. Weishut) 1182*.
 Chlormaleinsäureanhydrid (Walden) 196.
 Chlormethylbromanisylketon (Kunckell u. Johanssen) 606.
 Chlormethylbromphenylketon (Collet) 47.
 Chlormethylchloranisylketon (Kunckell u. Johanssen) 606.
 Chlormethylchlorphenylketon (Collet) 47.
 Chlormethylhexahydrobenzoesäureäthylester (Einhorn u. Brantl) 1028.
 Chlormethyloxybenzoesäure (Peratoner u. Coronedi) 1058.
 Chlormethylsalicylsäure (Peratoner u. Coronedi) 1053.
 Chlornaphtol (Curatolo) 985.
 Chlornitroäthan (Henry) 192.
 Chlornitrobutylalkohol (Pauwels) 194.
 Chlornitroisopentane (Shaw) 439.
 Chlornitroisopentanol (Shaw) 439.
 Chlornitroisopropan (Henry) 193.
 Chlornitropropan (Henry) 198; (Pauwels) 194.
 Chlornitrosocarvakol (Oliveri-Tortorici) 877.
 Chlornitrosokresol (Oliveri-Tortorici) 876.
 Chlornitrosothymol (Oliveri-Tortorici) 877.
 Chlorocodid (Vongerichten) 118.
 Chlorocodidmethylhydroxyd (Vongerichten) 118. 119.
 Chlorocodidmethyljodid (Vongerichten) 119.
 Chloroform, Einw. v. Chlor (Mouneyrat) 882. — Inhalation (de Saint-Martin) 897. — partielle Zers. im Organismus (Desgrez und Nicloux) 898. — Zers. durch wss. Kali (Desgrez) 82. 606. — Zers. im Organismus (Desgrez u. Nicloux) 264.
 Chlorophyll (Kohl) 992; (Marchlewski) 1305.
 Chlorophyllbildung, Einfl. des Sauerstoffs (Palladine) 65.
 Chlorophylle (Étard) 1188.
 Chloroxybenzaldehyd (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
 Chloroxybenzoesäure (Peratoner u. Coronedi) 1053.
 Chloroxychinolin (Edinger) 49.
 Chloroxychinon (Zinke) 1298.
 Chlorphenetol (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
 Chlorphenolphosphin (Michaelis u. Kaehne) 1286.
 Chlorphenoxyessigsäure (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
 Chlorphenylazosafranin (O. Fischer und Hepp) 719.
 Chlorphenyldiphenyl (Castellaneta) 99.
 Chlorphenyldipiperidinphosphin (Michaelis u. Roeber) 1285.
 Chlorphenylnaphtophenazoniumchlorid (O. Fischer u. Hepp) 719.
 Chlorphtalasin (Gabriel u. Eschenbach) 387.
 Chlorplatinit (Kurnakow) 1160.
 Chlorprotocatechusäure (Menke u. Bentley) 1055.
 Chlorpyridin (O. Fischer) 1128.
 Chlorpyrogallol (Peratoner u. Vitale) 1053.
 Chlorsalicylaldehyd (Peratoner und Ortoleva) 1054. — Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 178.
 Chlorsalicylsäure (Peratoner u. Coronedi) 1053. — Darst. (Van Waveren) 499.
 Chlorsaligenin, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 178.
 Chlorsaures Natrium, Polymorphie u. opt. Anomalien (Brauns) 1084.
 Chlorstickstoff, Einw. auf Anilin, Methyl- und Dimethylanilin (Hentschel) 13. — zweckmäßige Gewinnung (Hentschel) 12.
 Chlorsubercarbonensäure (Buchner u. Jacob) 840.
 Chlorthiobenzaldehyd, polymerer (Gnehm u. Schüle) 562.
 Chlorthymol (Peratoner u. Coronedi) 1058.
 Chlorthymolmethyläther (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
 Chlorvanillin (Menke u. Bentley) 1055.
 Chlorvanilloin (Menke u. Bentley) 1055.
 Chlorveratrol (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
 Chlorwasserstoff, trockener, Nichtvereinigung mit Ammoniak (Gutmann) 495.
 Chlorwasserstoffsäure, Darst. (Vandenberghe) 916.
 Cholalsäure, Darst. u. Rkk. (Pregl) 1050.
 Cholechrome (Dastre u. Floresco) 1239.
 Choleraplasmin 217.
 Cholestearin (Stadelmann) 261.
 Cholesterin (Bömer) 466.
 Cholesterine d. niederen Pflanzen (Géard) 949.
 Cholin (Gulewitsch) 893. — in d. Samen v. Strophantus Kombé (Thoms) 849. — Vork. in Strophantussamen (Thoms) 742.
 Chondroitinschwefelsäure (Krawkow) 261.
 Chrom, Best. in Chromeisenlegierungen (Fresenius u. Bayerlein) 797. — elektromotorisches Verh. (Hittorf) 920. 1162. — maßanalytische Best. (Leffler) 1037. — Reduktion im elektrischen Ofen (Aschermann) 294*.
 Chrombasen (Jörgensen) 773.
 Chromechtgelb (Noelting u. Weglein) 60.
 Chromleder (Kast) 965.
 Chromonatriumcarbonat (Bangé) 311. 601.
 Chromsäure, Trennungen (Brearley) 688. 961. 1150. — Verbb. mit d. Titansäure (Blondel) 879.
 Chromsalze, Einw. v. Alkalisulfiten (Recoura) 827.
 Chromsilicid, neues (Zettel) 880.
 Chromsulfid (Schneider) 367.
 Chromsulfochromsäuren (Recoura) 84.
 Chromsulfodichromsäure (Recoura) 84.
 Chromsulfotrichromsäure (Recoura) 85.
 Chrysarokinoyd (Merck) 867.

- Chrysocetrarsäure (Hesse) 1304.
 Chrysoidin, Triasinderivv. (Noelting und Wegelin) 59.
 Cichorie, Veränderungen u. Verfälschungen (Ruffin) 1147.
 Cideressig (Smith) 636.
 Cinchonapflanze, Verbreitung d. Alkaloide (Schär) 676.
 Cinchonin, Derivv. (Grimaux) 782.
 Cinchoninsäure (Pfützinger) 104.
 Cinchoninsäurederivate aus *Leatins*. (Pfützinger) 102.
 Cineol (Schimmel & Co.) 991.
 Cinnamenylphthalasin (Gabriel u. Eschenbach) 839.
 Cinnamylidenacetessigester (Knoevenagel) 1099.
 Cinnamylidenbisacetessigester (Knoevenagel) 1099.
 Cis-Camphopyrsäure (Gardner und Cockburn) 575.
 Citradibrombrenzweinsäureester, Einw. v. Natriumäthylat (Leighton) 730.
 Citral (Flatau u. Labbé) 1138.
 Citronellal (Flatau u. Labbé) 1138.
 Citronellol (Gerber) 122. — neue charakteristische Derivv. (Flatau u. Labbé) 468.
 Citronenkonserven (Bornträger) 1076.
 Citronenöl (Gerber) 121. — Entdeckung von Verfälschungen mittels Terpentinsel (Mancuso-Lina) 477; (Soldaini u. Berté) 1151.
 Citronensäure, bleifreie Ammoniumsalze, Darst. (de Koningh) 981. — Oberflächenspannungen *was. Lsgg.* (Linebarger) 706.
 Citronensäurebildung (Wehner) 269.
 Citrophon (Erdmann) 856.
 Clarkelement, Umwandlung d. Zinksulfats (Jäger) 298.
 Clupein (Koessel) 1061.
 Cocainchlorhydrat (Merck) 857. — Drehungsvermögen (Hérissey) 512.
 Cocainum hydrochloricum (Gehe & Co.) 1062. — Ammoniakprobe (Günther) 350; (Boehringer & Snc) 799.
 Codein, Darst. (Farbenfabriken) 812*. 1224*.
 Codeinmethylhydroxyd (Vongerichten) 118.
 Cörlignon (Liebermann u. Cybulski) 1134.
 Colchisal (Merck) 857.
 Colostrummilch (Hucho) 471.
 Conicin, aromatische Urethane (Cazeneuve u. Moreau) 619. 848.
 Copaivabalsam (Dieterich) 1205. — rationelle Prüfung (Dieterich) 1207.
 Cotoin, Derivv. (Perkin & Martin) 113.
 Cotoinasobenzol (Perkin & Martin) 113.
 Cotoinasotoluol (Perkin u. Martin) 113.
 Cottonöl, Erkennung (Tortelli u. Buggeri) 860.
 Crackingprozefs, Zersetzungsöle (Enger u. Grüning) 191.
 Crealbin 217.
 Creolin (Gawalowski) 954.
 Crotonaleyanhydrid (Fittig u. Schaak) 454.
 Crotondiäthylacetal (Claisen) 1236.
 Cullawanöl (Gildemeister u. Stephan) 513.
 Cumarin (Seidel) 1018.
 Cuminol (Claisen) 1226.
 Cuminyliidenacetessigester (Knoevenagel) 1099.
 Cuminyliidenbisacetessigester (Knoevenagel) 1099.
 Cumophenolacetal (Peratoner und Vitak) 1058.
 Cuprammonchlorür (Sabbatani) 923.
 Cuprammonsulfat (Sabbatani) 923.
 Cuprisulfatlösungen, Einw. v. Magnesium (Clowes u. Caven) 88.
 Cuprisulfachromit (Schneider) 367.
 Cuprosulfat, Existenz (Joannis) 180.
 Curare (Boehm) 676.
 Curarealkaloide (Boehm) 676.
 Cyanacetamid, Kondensation mit Chlorform (Errera) 37.
 Cyancarboxylglutakonsäurediäthylester (Errera) 29.
 Cyancarboxylvinyllessigsäuremonoäthylester (Errera) 30.
 Cyandiphenyltetrasoliumchlorid (Wedekind) 836.
 Cyanessigester (W. Traube) 669.
 Cyanide, Darst. (Mehner) 539*; (Conroy) 917. — Rk. mit Thiosulfaten (Dobbin) 918.
 Cyanidprozefs (Pauli) 691.
 Cyanidverfahren (Pitblado; Beibly) 1042.
 Cyanit (Pratt) 628.
 Cyankrotonsäure (Errera) 31.
 Cyanmalonylharnstoff (Traube) 605.
 Cyanoquotetramminkobaltchlorid (Hefmann u. Reinsch) 1163.
 Cyanobutylalkohole, normale (Henry) 864.
 Cynsäure (de Coninck) 1019. — Bildungswärme (Lemoult) 445.
 Cyanurchlorid (Lemoult) 37.
 Cyanursäure, Konstitutionsformel (Lemoult) 204.
 Cyanursäuretrimethylester (Em. Fischer u. Frank) 41.
 Cyanverbindungen, Darst. (Vidal) 547; (Caro u. Frank) 815*.
 Cyanvinyllessigsäure (Errera) 81.
 Cyanwasserstoff, Darst. (Wade u. Panting) 826. 1095. — Ggw. in verschiedenen Pflanzen (Hébert) 1138.
 Cyanwasserstoffsäure, Nachw. in *Mitchella repens* (R. Fischer) 992.
 Cycloformasyllameisensäureester (Wedekind) 1172.
 Cycloformasylmethylketon (Wedekind) 1173.
 Cycloheptan, Derivv. (Buchner u. Jacobi) 839.
 Cyclohexenmethylcarbonsäure (Gernow) 498.
 Cymol (Wallach u. Laufer) 572.

- Cymylglyoxylsäureäthylester (Bouveault) 42.
239; (Verley) 715.
Cytisin, Vork. in verschiedenen Papilionaceen (Ramverda) 260.
- Dachbedeckung (Pastini-Cyrus) 695*.
Dachziegel, Darst. (Cramer) 159*.
Dampf als Energiequelle (Bowman) 534.
Dampfspannung v. Hydraten (Tammann) 302.
Dauermilch (Bergstrand) 471.
Decarbusnein (Hesse) 1301.
Degrasfette (Gawalowski) 868.
Degumieren (Neue Augsburgische Kattunfabr.) 967*.
Delphinium zalyi (Perkin u. Pilgrim) 850.
1187.
Demonstration d. Gewichtszunahme bei d. Verbrennung (Sigmund) 980.
Denaturierung (Klar) 964.
Dermatol (Altan u. Kollo) 856.
Desamidobiuret (Schiff) 376.
Desichthol 855.
Desinfektion (Drofsbach) 424*. — mit der Formaldehydlampe (Witt) 580. — neue Methode (Walther u. Schloßmann) 1032. — öffentliche (Abba und Rondelli) 951.
Desinfektionslampe zur Bildg. von Formaldehyd (Trillat) 1181*.
Desinfektionsmittel, Best. d. Phenole (Spalteholz) 532. — Unters. (Aufrecht) 134.
Desinfektoren (Haefcke) 128.
Desinfizierung (de Richter) 424*.
Desmin, Verwitterung (Tammann) 302.
Desoxybenzoin, Rkk. gegenüber Alkylhaloiden (Nef) 188.
Destillationsaufsätze (Gartenmeister) 1049.
Diabetes mellitus, Stoffwechselversuch (v. Moraczewski) 950.
Diäcetylbenzidin (Pawlewski) 1108.
Diäcetonhydroxylamin (Harries u. Jablonsky) 932.
Diäcetoxybrombenzalindanon (Klobski und v. Kostanecki) 1190.
Diäcetyl, Deriv. (Keller u. Maas) 23.
Diäcetylakonitin (Cash u. Dunstan) 858.
Diäcetylazobenzolcotoin (Perkin u. Martin) 13.
Diäcetylbenzylphenylhydrazoxim (Ponzio) 1029.
Diäcetyldiamidodichlortriphenylmethan (Jehm u. Schüle) 562.
Diäcetyldihydrocollidin (Knoevenagel und Ruschhaupt) 1280.
Diäcetyldihydromethylcollidin (Knoevenagel u. Ruschhaupt) 1280.
Diäcetyldioxyäthylphenoxazin (Diepolder) 16.
Diäcetyldioxycinnamylidencumaranon (Haller u. Kostanecki) 247.
Diäcetylguajakharzsäure (Herzig u. Schiff) 0.
- Diäcetylhydrazoxim (Ponzio) 1029.
Diäcetylhyperoxyd (Nef) 315.
Diäcetylmonocyanhydrin (Keller u. Maas) 24.
Diäcetylnitrobutandiol (Piloty u. Ruff) 610.
Diäcetylnitrosoäthylglykol (Piloty und Ruff) 610.
Diäcetylnitropentandiol, tertiäres (Piloty u. Ruff) 609.
Diäcetylnitrosoisobutylglykol (Piloty und Ruff) 610.
Diäcetylnitrosopentandiol (Piloty und Ruff) 610.
Diäcetylphenyldihydrolutidin (Knoevenagel u. Ruschhaupt) 1280.
Diäcetylphenyllutidin (Knoevenagel und Ruschhaupt) 1280.
Diäcetylphenylurazol (Cuneo) 39.
Diäcetylphloroglucinmonoäthyläther (Polak) 668.
Diäcetyltriämidoazobenzol (Eiermann) 674.
Diäcetylurazol (Cuneo) 39.
Diäcylanilide (Wheeler, Smith und Warren) 58.
Diätetische Präparate, Unters. (Mansfeld) 470.
Diäthoxybrenzweinsäureester (Leighton) 731.
Diäthoxycinnamylidencumaranon (Haller u. Kostanecki) 247.
Diäthoxyphenylpropionsäureester (Leighton) 730.
Diäthylacetal (Em. Fischer u. Giebe) 324; (Claisen) 1226.
Diäthylamidobenzoylbenzoesäure (Haller u. Guyot) 1295.
Diäthylamidocarbonylchlorid (Hantzsch u. Sauer) 243.
Diäthylamidooxybenzoylbenzoesäure (Haller u. Guyot) 1296.
Diäthylamidooxybenzylbenzoesäure (Haller u. Guyot) 1296.
Diäthylaminchlorhydrat (de Conineck) 1019. — Lösungsausdehnung (Schiff u. Monacchi) 169.
Diäthylammoniumdibromid (Norris und Kimberley) 561.
Diäthylanilin (v. Niementowski) 332. — Einw. d. Anhydrids der o-Sulfobenzoesäure (Sohn) 717.
Diäthylanilinphthalin (Haller und Guyot) 1296.
Diäthylbenzylamin-carbonsäure (Einborn u. Brantl) 1027.
Diäthylbenzylamin-carbonsäureamid (Einborn u. Brantl) 1027.
Diäthyläthylmethylphenylpararosanilin (Cazeneuve) 245.
Diäthyläthylnitrooxamid (Umbgrove u. Franchimont) 373.
Diäthylketon, Einw. v. Na (Freer und Lachman) 203.
Diäthylmonobenzoyltartrat, Drehungsvermögen (Frankland u. Mac Crae) 929.

- Diäthylmonotoluyitartrat (Frankland und Mac Crae) 929.
- Diäthylnitramin (Umbgrove und Franchimont) 374.
- Diäthylparabansäure (Andreaseh) 614.
- Diäthylphosphorsäure (Cavalier) 1263.
- Diäthylthiohydantoin (Andreaseh) 618.
- Diäthylthioparabansäure (Andreaseh) 614.
- Diallylphosphorsäure (Cavalier) 1263.
- Dialogit, künstl. (de Schulten) 135.
- Dialyse, Anw. z. Leg. einiger Fragen in d. physiol. Chemie (Arthus) 260.
- Diamanten des Eisens u. Stahls (Franck) 235. — südafrikanische (Bonney) 524.
- Diamantlagerstätten v. Monastery (Lacroix) 1119.
- Diamidoäthenyldiphenylamidin, Darst. (Auwert u. Täuber) 968*.
- Diamidoanthrarufindisulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 1255*.
- Diamidodibenzyldisulfosäure (Ris und Simon) 49.
- Diamidodimethylanilin (Pinnow und Wegner) 378.
- Diamidodiphenylphenylhydrotiazin (Noelting u. Wegelin) 60.
- Diamidoditolylptalid (Limpricht) 503.
- Diamidonaphthol (Witt und Dedichen) 110.
- Diamidoxydiphenyl (Precht) 99.
- Diamidophenylakridine, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 588*.
- Diamidophenylamidin (Muttelet) 457.
- Diamidotolylamidin (Muttelet) 457.
- Diamine, monosubstituierte, Einw. d. Nitrobenzoylchlorids (Muttelet) 244.
- Diaminogenblau (Reverdin) 867.
- Diaminoglyoxylphenyläther (v. Pechmann u. Schmitz) 729.
- Diaminopentane (Harries u. Haga) 926. — inaktive (Harries u. Haga) 926.
- Diamylammoniumdibromid (Norris u. Kimberley) 561.
- Dianilid d. Äthoxymalonsäure (Wislicenus u. Münzesheimer) 928.
- Diaphanien (Brings) 592*.
- Diäquotetramminkobaltsulfat (Jørgensen) 773.
- Diastase aus Gerste, Prüfung (Terrat) 267. — Beschaffenheit (Wróblewski) 393. — chem. Natur (Osborne) 898.
- Diastasen, Hauptgesetze d. Wrkg. (Duclaux) 899. — Wrkg. (Duclaux) 893.
- Diastatische Stoffe in Cerealien (Takamine) 994. — Substanzen aus Pilzkulturen (Takamine) 993.
- Diazoamidverbindungen, unsymmetrische (Hantzsch u. Schmiedel) 1176.
- Diazobenzolmethyläther (Bamberger) 1111.
- Diazobenzolsäure, Additionsprod. mit p-Toluolsulfons. (Hantzsch und Schmiedel) 1176.
- Diazocyanide (Hantzsch und Schmiedel) 1175.
- Diazoessigsäure (Traube) 669.
- Diazoimidocyanide (Hantzsch u. Schmiedel) 1175.
- Diazokörper, aromatische, Doppelverb. (Farbwerke) 295*.
- Diazomethan, Einw. auf aromatische Nitrobasen (v. Pechmann u. Schmitz) 729. — Einw. auf Nitrosobenzol (v. Pechmann) 91.
- Diazoniumhydrat (Hantzsch) 890.
- Diazoniumsalze (Hantzsch und Schmiedel) 1175.
- Diazophenole, Rk. mit Äthyl- u. Methylalkohol (Cameron) 940.
- Diazosulfone (Hantzsch u. Schmiedel) 1176.
- Diazotoluolsulfosäure, Zers. mit absolutem Methylalkohol (Moale) 1109.
- Diazoverbindungen, Zers. (Cameron) 940.
- Dibenzalacetone (Petrenko-Kritschenko und Plotnikoff) 42.
- Dibenzalacetophenonamin (Tambor und Wildi) 838.
- Dibenzalacetophenonnaphtylamin (Tambor und Wildi) 839.
- Dibenzalacetophenonnitrilanilin (Tambor u. Wildi) 838.
- Dibenzalacetophenonnitrotoluidin (Tambor u. Wildi) 838.
- Dibenzoyläthyltartrimid (Kling) 323.
- Dibenzoylcinnamen, Phenylhydrasinderiv. (Japp und Tingle) 100.
- Dibenzoylcinnamenimid (Japp und Tingle) 100.
- Dibenzoyldiisonitrosotropinen (Willstätter) 116.
- Dibenzoyldiphenylpropan (Carpenter) 389.
- Dibenzoylglutarsäureester (Kuhn) 888.
- Dibenzoylguaajakharzsäure (Herzig und Schiff) 680.
- Dibenzoylhydrazinoessigsäureäthylester (Traube und Hoffa) 618.
- Dibenzoylhydroxyd (Nef) 315.
- Dibenzoylmethylpropylketon (Freer und Lachman) 203.
- Dibenzoylphloroglucinmonoäthyläther (Polak) 668.
- Dibenzoylpropan (Kuhn) 888.
- Dibenzoylstilben (Japp und Tingle) 101.
- Dibenzoylstilbenimid (Japp u. Tingle) 101.
- Dibenzyl (Gardeur) 438.
- Dibenzylcinnamenamid (Japp und Tingle) 101.
- Dibenzylidihydrotetrazin (Junghahn) 725.
- Dibenzylhydroxylamin (Hälsig) 48.
- Dibenzylpyperazin (Van Rijn) 380.
- Dibenzylpyperazinmonoiodmethylester (Van Rijn) 381.
- Dibenzylpyperazinmonoiodpropylester (Van Rijn) 381.
- Dibenzylpyperidinmonobromisobutylester (Van Rijn) 381.
- Dibenzylpyperidinmonoiodäthylester (Van Rijn) 381.

- Dibrenzkatechinkohlensäureäthylendiamid (Einhorn u. Lindenberg) 1022.
- Dibrenzkatechinkohlensäurehydrazid (Einhorn u. Lindenberg) 1022.
- Dibromacetylanisol (Kunckell u. Johanssen) 608.
- Dibromacetylphenetol (Kunckell und Johanssen) 608.
- Dibromamidonaphtalin (Claus u. Jäck) 576.
- Dibromazoxybenzol (v. Pechmann) 92.
- Dibrombenzol (Mathews) 834.
- Dibrombrenzkatechin (Cousin) 616.
- Dibrombrenzkatechin (Cousin) 1023.
- Dibromdiacetyldicyanhydrin (Keller und Maas) 24.
- Dibromdijodäthylen (Nef) 369.
- Dibromdimethylbutan (Wheeler) 710.
- Dibromdimethylglutarsäure, Methylester (Perkin jr. u. Thorpe) 1292.
- Dibromdinitroäthylen (Scholl und Brenneisen) 1167.
- Dibromdinitrofluorescein, Fluoreszenz (Meyer) 6.
- Dibromdinitromethan (Scholl u. Brenneisen) 1167. 1168.
- Dibromfluorescein, Fluoreszenz (Meyer) 6.
- Dibromglyoxalosazon (v. Pechmann) 92.
- Dibromglyoximphenyläther (v. Pechmann) 92.
- Dibromhydrocörolignon (Liebermann und Cybulski) 1135.
- Dibromhydrozimmtsäureester, Einw. von Natriumäthylat (Leighton) 730.
- Dibromkresolsulfophtalein (Sohn) 1106.
- Dibrommethylanisyldiketon (Kunckell und Johanssen) 606.
- Dibrommethylobrenzschleimsäure (Hill und Sawyer) 933.
- Dibrommethyloxydiketon (Kunckell u. Johanssen) 606.
- Dibrommethylpropan (Wheeler) 710.
- Dibrommethylpyronmucylbromid (Hill u. Sawyer) 933.
- Dibromnaphthochinon (Claus u. Jäck) 577.
- Dibromnitrophenol (Bodroux) 1294.
- Dibromoxyvaleriansäure (Fittig u. Schaak) 454.
- Dibromphenolsulfophtalein (Sohn) 1106.
- Dibrompropiondiäthylacetal (Claisen) 1226.
- Dibrompropiondimethylacetal (Claisen) 1226.
- Dibrompropionsäureester, Einw. von Natriumäthylat (Leighton) 730. 731.
- Dibromtelluroanisol (Rust) 124.
- Dibromtellurophenetol (Rust) 125.
- Dibromtriacetamin (Pauly) 1126.
- Dibromveratrol (Cousin) 616. 1023.
- Dibromvinyläther (Nef) 868.
- Dibutanonsäureesterphenylhydrazon (Wedekind) 1172.
- Dicalciumphosphat (Barillé) 434.
- Dicamphendon, Darst. aus Bromcampher (Farbwerke) 295*.
- Dicarbonestersäuren, Darst. (Anschütz und Drugman) 28.
- Dicarbonensäuren, aliphatische, Esterbildung (Anschütz) 28.
- Dicarbonylchloropalladit (Fink) 775.
- Dicarboxylglutakonsäureester, Kupferverbindungen (Wislicenus) 605.
- Dicarvelon (Wallach u. Löhr) 572.
- Dichloracetnaphthaliddichloride (Claus und Jäck) 576.
- Dichloracetophenyldichloressigs. (Zincke u. Egly) 1057.
- Dichloracetylanisol (Kunckell u. Johanssen) 608.
- Dichloracetyldichlorakrylsäure, Amid (Zincke u. Rohde) 608.
- Dichloracetyldiphenoläthylenäther (Kunckell u. Johanssen) 606.
- Dichloracetylnaphtholäthyläther (Kunckell u. Johanssen) 606.
- Dichloracetylnaphtholmethyläther (Kunckell u. Johanssen) 606.
- Dichloracetylphenetol (Kunckell und Johanssen) 606.
- Dichloracetyltetrachlorpropionsäure (Zincke u. Rohde) 607.
- Dichloräther (Gardeur) 438.
- Dichloräthylbenzol (Radziewanowski und Schramm) 1019.
- Dichloramidonaphtalin (Claus u. Jäck) 576.
- Dichloranisylstibindichlorid (Löföf) 126.
- Dichloranisylstibinsäure (Löföf) 126.
- Dichlorbenzalchlorid (Gnehm u. Schüle) 563.
- Dichlorbenzaldehyd (Gnehm u. Schüle) 562.
- Dichlorbenzdimethylacetal (Em. Fischer u. Giebe) 937.
- Dichlorbenzol (Thomas) 1229.
- Dichlorbenzylidendinaphtholäther (Gnehm u. Schüle) 562.
- Dichlorbenzylidennaphthylamin (Gnehm u. Schüle) 562.
- Dichlorbrenzkatechin (Peratoner u. Vitale) 1053.
- Dichlorchinolin (Edinger) 49.
- Dichlorchinon (Zincke) 1293.
- Dichlordiacetyl (Keller u. Maas) 24.
- Dichloridibenzylhydroxylamin (Neubauer u. Behrend) 201.
- Dichlordiketopenten (Zincke u. Rohde) 607.
- Dichloridihydroxyinkotinsäureäthylester (Ruhemann und Browning) 849.
- Dichlordioxy-naphtalin (Zincke und Egly) 1057.
- Dichlordiphenyl (Castellaneta) 99.
- Dichloressigester, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.
- Dichloressigsäurephenylester (Kunckell u. Johanssen) 606.
- Dichlorfluoran, Fluoreszenz (Meyer) 6.
- Dichlorguajakbenzozat (Peratoner u. Ortoleva) 1054.

- Dichlorguajakol (Peratoner und Ortoleva) 1054.
 Dichlorhomophthalsäure (Zincke und Egly) 1058.
 Dichlorketoxhydrindencarbona. (Zincke u. Egly) 1058.
 Dichlormandelsäure (Gnehm u. Schüle) 562.
 Dichlormandelsäurenitril (Gnehm u. Schüle) 562.
 Dichlormethylenphtalyl (Zincke und Egly) 1058.
 Dichlornaphtoresorcin (Zincke und Egly) 1057.
 Dichloroxychinolin (Edinger) 49.
 Dichloroxyketopentin (Zincke und Rohde) 607.
 Dichloroxypurin, Darst. (Boehringer & Söhne) 230*.
 Dichlorphenetylstibinsäure (Löloff) 126.
 Dichlorphenol (Peratoner u. Coronedi) 1058.
 Dichlorphenylcarbonat (Barral) 937.
 Dichlorphenylditolylmethan (Gnehm und Schüle) 562.
 Dichlorpyrogallol (Peratoner u. Vitale) 1058.
 Dichlorrosamin (Gnehm u. Schüle) 563.
 Dichlorselenoaceton (Michaelis u. Kunckell) 124.
 Dichlorsalicylsäure (Curatolo) 935.
 Dichlorsalol (Curatolo) 935.
 Dichlorselenoacetophenon (Michaelis und Kunckell) 124.
 Dichlortelluroacetophenon (Rust) 125.
 Dichlortelluroanisol (Rust) 124.
 Dichlortelluroanisylmethylketon (Rust) 125.
 Dichlortellurophenetol (Rust) 124.
 Dichlortelluroresorcin (Rust) 125.
 Dichlortellurotolylmethylketon (Rust) 125.
 Dichlortetrabromfluorescein, Fluoreszenz (Meyer) 6.
 Dichlortetrarajodfluorescein, Fluoreszenz (Meyer) 6.
 Dichlortriphenylmethan (Gnehm u. Schüle) 562.
 Dichlorveretrol (Peratoner und Ortoleva) 1054.
 Dichtungsstoff (The Publishing Advertising etc.) 695*.
 Dicinnamylmethyltartrimid (Kling) 323.
 Dicyanglutakonamid (Errera) 37.
 Dicyanglutaconsäureäthylester (Ruhemann u. Browning) 1131.
 Dicyanglutakonsäurediäthylester (Errera) 29.
 Dicyaniminodibromdioxychinon (Imbert) 714.
 Didamidodichlortriphenylmethan (Gnehm u. Schüle) 562.
 Didym (Bouduard) 435. — Nachw. (Possetto) 635. — Natur (Urbain) 1265.
 Dielektrische Verbb., Einw. d. elektrischen Entladung (Berthelot) 881.
 Dielektrizitätskonstante v. org. Körpern, Best. (Dewar u. Fleming) 546.
 Dielektrizitätskonstanten (Coehn) 1153.
 Differentialprisma (Tornoë) 270. — v. W. Hallwachs (Prior) 138.
 Diffuseurdeckel, Anfangsvorrichtung (Faber) 592*.
 Diffuseure (Pfeiffer) 1221*.
 Difluordiphenyl (Merck) 857.
 Diformazylbenzol (Wedekind) 847. 1175.
 Diformazylmethan (Wedekind) 1175.
 Diformyldimethylhydrazin (Harries u. Haga) 461.
 Diformylsemicarbazid (Widman u. Cleve) 845.
 Difuraltropinon (Willstätter) 114. 118.
 Digitoninreaktion, Ausführung (Klar) 222.
 Digitsäure (Feist) 948.
 Dihalogenketone (Kunckell u. Johansen) 606.
 Dihydroanhydroecgonin, Darst. (Willstätter) 228*.
 Dihydrobisbromindolon (Bistrzycki u. Fink) 1287.
 Dihydrocamphersäure (Crossley u. Perkin jr.) 107. 506.
 Dihydrocamphoketon (Crossley u. Perkin jr.) 107. 506. — Semicarbazon (Crossley u. Perkin jr.) 506.
 Dihydrocamphoronsulfonsäure (Kerp u. Müller) 389.
 Dihydrocarvon, Isomerisation zu Carvenon (Kondakow u. Gorbunow) 105.
 Dihydrocarvylaminincarbamid (Wallach und Löhr) 573.
 Dihydrocarvylaminphenylcarbamid (Wallach u. Löhr) 573.
 Dihydrocarvylaminthiophenylcarbamid (Wallach u. Löhr) 573.
 Dihydrochinaldin (Doebner) 1192.
 Dihydrochinoline (Plancher) 463.
 Dihydrocollidincarbonsäureester, Einwirk. konzentrierter Alkalien (Cohnheim) 1231.
 Dihydroeucarvylaminincarbamid (Wallach u. Löhr) 573.
 Dihydroeucarvylaminphenylcarbamid (Wallach u. Löhr) 573.
 Dihydroeucarvylaminthiophenylcarbamid (Wallach u. Löhr) 573.
 Dihydrodimethylconiin (Mugdan) 253.
 Dihydroisindolbenzoesäure (Scholtz) 1109.
 Dihydroisolauronsäure (Perkin jr.) 106.
 Dihydroisophenylamin (Kerp und Müller) 388.
 Dihydroisophorylamin, Formylverb. (Kerp u. Müller) 389.
 Dihydronaphtochinaldin (Doebner) 1194.
 Dihydropyridine, acetylierte (Knoevenagel u. Buschhaupt) 1280.
 Dihydropyridinsynthese, Hantzsch'sche Erweiterung (Knoevenagel u. Fries) 1121.
 Dihydroxydichlornikotinsäureester (Rahmann u. Browning) 1131.
 Dihydroxydinikotinsäureäthylester (Rahmann u. Browning) 849. 1131. — Bildg.

- aus Cyanessigester (Ruhemann u. Browning) 849.
- Dihydroxypyridin, Bildung (Ruhemann) 946.
- Dihydroxytelluroanisol (Rust) 124.
- Dihydroxytellurophenetol (Rust) 124.
- Dihydroxyweinsäure, Eigenschaften u. Beziehungen (Fenton) 31. 558.
- Diimidooxalkyldimalonsäureäthylester (Traube) 604.
- Diisobutylacetanilid (Bentley u. Perkin jr.) 510.
- Diisobutylacetotoluidid (Bentley u. Perkin jr.) 510.
- Diisobutylacetylchlorid (Bentley u. Perkin jr.) 509.
- Diisobutylbenzol (Verley) 451.
- Diisobutyllessigsäure (Bentley u. Perkin jr.) 509.
- Diisobutylmalonsäure (Bentley u. Perkin jr.) 509.
- Diisobutylmalonsäureäthylester (Bentley u. Perkin jr.) 509.
- Diisonitraminbenzyleyanid (H. Traube) 672.
- Diisonitrosotropinon (Willstätter) 114.
- Diisonitrosotropinonoxim (Willstätter) 116.
- Diisonitrosotropinonoximanhydrid (Willstätter) 114.
- Diisopropylbernsteinsäure (Auwers) 197.
- Diisopropylhexendisäuren, stereoisomere (Barbier u. Grignard) 497.
- Dijodacetyliden (Nef) 368.
- Dijodacetylidenhydrobromid (Nef) 369.
- Dijodsalicylaldehyd (Seidel) 1018.
- Dijodsalicylsäureester, Darst. (Gallinek u. Courant) 227*.
- Dijodsaligenin (Seidel) 1018.
- Dijodtelluranisol (Rust) 124.
- Dikaliumglykolat (Reik) 208.
- Diketochloride (Vaubel) 43.
- Diketodihidropyridin (Kudernatsch) 250.
- Diketoexamethylentetracarbonsäureester (v. Pechmann u. Wolmann) 44.
- Diketopimelinsäure (Wislicenus, Goldstein u. Münzesheimer) 1102.
- Diketopimelinsäureester (Wislicenus, Goldstein u. Münzesheimer) 1101.
- Dikresylharnstoff (Cazeneuve u. Moreau) 462.
- Dimethoxybenzaldehyd (Bouveault) 27.
- Dimethoxymethylphenylhydropyryon, Oxy-carbonsäure (Dunstan u. Henry) 850.
- Dimethyl (Nef) 189.
- Dimethylacetal (Claisen) 1226.
- Dimethylacetessigester (W. Traube) 670.
- Dimethyläthylen (Denigès) 1017. — Quecksilberverb. (Denigès) 1166.
- Dimethyläthylenmerkursomerkurinitrat (Denigès) 1017.
- Dimethyläthylpropionsäure (Crossley und Perkin jr.) 506.
- Dimethylalloxanthin (Em. Fischer und Clemm) 325.
- Dimethylamidobenzaldehydsulfosäure, Darst. (Kalle u. Co.) 813*.
- Dimethylamidobenzoylbenzoesäure (Haller u. Guyot) 1295.
- Dimethylamidocarbonylchlorid (Hantzsch u. Sauer) 243.
- Dimethylamidodithylamidobenzoylbenzoesäure (Haller u. Guyot) 1295.
- Dimethylamidomethylazimidobenzol (Pinnow u. Koch) 49.
- Dimethylamidomethylazimidobenzolbrom-methylat (Pinnow u. Koch) 50.
- Dimethylamidophenylsotriazol (Ponsio) 1030.
- Dimethylamidophenylphtalid (Haller und Guyot) 1296.
- Dimethylamidomethylmethazimidobenzol (Pinnow u. Koch) 50.
- Dimethylamin (Norris u. Laios) 561.
- Dimethylaminooxypurin (Em. Fischer) 933.
- Dimethylaminophenylhydroxylamin (von Pechmann u. Schmitz) 728.
- Dimethylaminophenylisonaphtophenazoniumsalze (Kehrmann u. Helwig) 55.
- Dimethylaminothiobenzoesäure (Weinmann) 1028.
- Dimethylammoniumchlorbromid (Norris u. Laios) 561.
- Dimethylammoniumchlorjodid (Norris und Laios) 561.
- Dimethylammoniumdibromid (Norris und Laios) 561.
- Dimethylammoniumdijodid (Norris u. Laios) 561.
- Dimethylammoniumtrijodid (Norris u. Laios) 561.
- Dimethylanilin (Matignon u. Deligny) 246. — Einw. d. Anhydride d. o-Sulfobenzoesäure (Sohn) 717. — Einw. v. Chlorstickstoff (Hentschel) 13. 718. — Einw. v. Schwefelkohlenstoff (Weinmann) 1028. — salzsaures (Scholl u. Escales) 338.
- Dimethylanilindinitronaphtol (Norton und Smith) 390.
- Dimethylaniline, nitrierte, Reduktionsprodd. (Noelting u. Fourneaux) 239.
- Dimethylanilinhydrophthaloylsäure (Limpricht) 1172.
- Dimethylanilinphthalid (Limpricht) 1171.
- Dimethylanilinphthaloylsäure (Limpricht) 1171.
- Dimethylaposafranin (Schaposchnikoff) 722; (Kehrmann u. Wetter) 1278.
- Dimethylaposafraninsalze (Kehrmann und Schaposchnikoff) 53.
- Dimethylbenzaldehyd (Bouveault) 42. — Phenylimid (Bouveault) 42.
- Dimethylbenzaldehydhydrazon (Bouveault) 42.
- Dimethylbenzimidazol (Pinnow) 378.
- Dimethylbernsteinsäure (Kerp u. Müller) 389. — asymmetrische, Darst. u. Esterifizierung (Blaise) 885. 1225.

- Dimethylbutadien (Wheeler) 710.
 Dimethylbutan, Bromderivate (Wheeler) 710.
 Dimethylchinolin (Pfitzinger) 104.
 Dimethyleinchoninsäure (Pfitzinger) 104.
 Dimethylconiin (Mugdan) 252.
 Dimethyldiamidobenzophenon (Haller und Guyot) 1295.
 Dimethyldihydrophthalazin (Gabriel und Eschenbach) 338.
 Dimethylenditoluidin (Löb) 987.
 Dimethylendulcit (Weber u. Tollens) 559.
 Dimethylendulcitudiacetat (Weber u. Tollens) 559.
 Dimethylendulcitbenzoat (Weber u. Tollens) 559.
 Dimethylenglucoheptensäurelaktone (Weber u. Tollens) 560.
 Dimethylenrhamnit (Weber u. Tollens) 559.
 Dimethylgallussäure (Gadamer) 500.
 Dimethylgentisinaldehyd (Bouveault) 27.
 Dimethylglutarsäuren (Auwers) 197.
 Dimethylguanin (Em. Fischer) 933.
 Dimethylharnsäure (Em. Fischer u. Clemm) 325.
 Dimethylhydrazin (Harries u. Haga) 461.
 Dimethylhydrazinoxalat (Harries u. Haga) 462. — asymmetrisches (Harries u. Haga) 461.
 Dimethylhydroxylamin (Jones) 567.
 Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (Jones) 567.
 Dimethylisosindulin (Kehrmann u. Helwig) 55.
 Dimethylkantharidin, Krystallform (Redlich) 556.
 Dimethylmethylal (Em. Fischer und Giebe) 324.
 Dimethylnitrophenyloxypyrrrodiazol (Ponizio) 1030.
 Dimethylnitrosohexan (Piloty u. Ruff) 831.
 Dimethylnitrosoxyharnstoff (Hantzsch und Sauer) 242.
 Dimethylnitrosooxyharnstoff (Hantzsch u. Sauer) 243.
 Dimethylnormaloktylamin (Mugdan) 253.
 Dimethyloktylamin (Mugdan) 254.
 Dimethyloktylphtalimid (Mugdan) 254.
 Dimethylolalessigester (Wislicenus und Kiesewetter) 661.
 Dimethyloxyharnstoff (Hantzsch u. Sauer) 243. — Benzyläther (Hantzsch u. Sauer) 243.
 Dimethylloxynitropyridin (Hall und Collie) 1124.
 Dimethylpentamethenylamin (Mugdan) 253.
 Dimethylpentandisäure, Synthese (Blaise) 1170.
 Dimethylphenacylidenflavon (Feuerstein u. v. Kostanecki) 1187.
 Dimethylphenmorpholin (Stoermer und Franke) 1128.
 Dimethylphenylosotriazol (Ponizio) 1030.
 Dimethylphenyloxypyrrrodiazol (Ponizio) 1029.
 Dimethylphenylphenazonium (Kehrmann u. Wetter) 1272.
 Dimethylphenylpropandiol (Reik) 208.
 Dimethylphenylpyrrrodiazol (Millosevich) 238.
 Dimethylphosphorsäure (Cavalier) 1263.
 Dimethylphtalazon (Gabriel u. Eschenbach) 338.
 Dimethylpyrazolharnstoff (Bouveault) 463.
 Dimethylpyrazolsulfosaures Barium, Krystallform (Zechimmer, Eppler u. Schimpf) 556.
 Dimethylpyrrolidin (Hielscher) 713; (Fenner u. Tafel) 1229.
 Dimethylpyrrolidindichlormethylat (Fenner u. Tafel) 1229.
 Dimethylpyrrolin (Hielscher) 713.
 Dimethylresorcinsäure (Bouveault) 27.
 Dimethylresorcinglyoxylsäureäthylester (Bouveault) 27.
 Dimethylresorcylaldehyd (Bouveault) 27.
 Dimethylresorcylaldehydphenylimid (Bouveault) 27.
 Dimethylrosindulin (Schaposchnikoff) 523.
 Dimethylrosindulinsalze (Kehrmann und Schaposchnikoff) 54.
 Dimethyltoluidin (Löb) 987.
 Dimethyltoluyldiamin (Pinnow) 378.
 Dimethylurazol (Cuneo) 39.
 Dinaphtyl (Witt u. Dedichen) 110.
 Dinaphtylcarbamid (Young u. Clark) 342.
 Dinaphtylchinon (Witt u. Dedichen) 110.
 Dinatriumacetondicarbonsäureester (von Pechmann u. Wolmann) 44.
 Dinatriumglykolat (Reik) 208.
 Dinatriumisonitraminacetessigester (W. Traube) 669.
 Dinitroamidochinolin (Claus u. Frobenius) 112.
 Dinitrobenzalamidoguanidin (Wedekind) 847.
 Dinitrobenzoesäuren, Einw. v. Chloroform u. Atzalkalien (Elliot) 564.
 Dinitrobenzylnitromethan (Posner) 1104.
 Dinitrocyandibenzyl (Gabriel u. v. Hornbostel) 340.
 Dinitrobenzylcarbon säure (Gabriel und v. Hornbostel) 341.
 Dinitrotribenzyldisulfosäure (Ris u. Simca) 48. 839; (Green u. Wahl) 328.
 Dinitrodiisobutylbenzol (Verley) 451.
 Dinitrodimethylignonblau (Liebermann u. Cybulski) 1135.
 Dinitrodiphenylamin (Bamberger) 1110.
 Dinitrodityloxamid (Reissert u. Schert) 886.
 Dinitroditolylphtalid (Limpricht) 503.
 Dinitroguajakol (Menke u. Bentley) 1053.
 Dinitroheptan (Worstall) 927.
 Dinitrohexan (Worstall) 927.
 Dinitroisobutylbenzoesäure (Verley) 451.

- Dinitroisobutylbenzylacetat (Verley) 451.
Dinitroisobutyltoluol (Verley) 450.
Dinitromethylanilin (Pinnow u. Koch) 49.
Dinitronaphtalin, Darst. (Farbwerke) 1224*.
Dinitronaphtol, Aminderivv. (Norton und Smith) 390. — Salze (Norton u. Loewenstein) 389.
Dinitrooktan (Worstall) 927.
Dinitrooktyltoluol (Lipinsky) 1231.
Dinitrophenol (Pinnow u. Koch) 51.
Dinitrophenylacetylmethan (Muttelet) 451.
Dinitrophenylamidin (Muttelet) 245.
Dinitrophenyldiacetylmethan (Muttelet) 451.
Dinitrophenylwismutverbindungen (Gillmeister) 127.
Dinitrophenylxylylendiamin (Scholtz) 1109.
Dinitrosacyle, Einw. primärer Amine (Boeseken) 93.
Dinitrosodiisopropylaceton (Harris u. Jablonaky) 932.
Dinitrosohydrazoisobuttersäure (Gomberg) 659.
Dinitrosotriacetondihydroxylamin (Harries u. Lehmann) 33.
Dinitrotolbendisulfosäure (Green u. Wahl) 328; (Ris u. Simon) 839.
Dinitrostyrol (Posner) 1104.
Dinitrotetramethyldiamidobenzophenon (Grimaux) 1105.
Dinitrotetramethylphenylendiamin (Pinnow u. Wegner) 378.
Dinitrotoluidin (Holleman u. Boeseken) 376.
Dinitrotoluol, Darst. (Holleman u. Boeseken) 376.
Dinitrotolylamidin (Muttelet) 245.
Dinitrotriphenylcarbinoltricarbonsäure (Limpricht) 504.
Dinitrotriphenylwismutchlorid (Gillmeister) 127.
Dioxalessigester-carbamid (Müller und von Meyer) 446.
Dioxalessigesterguanidin (Müller und von Meyer) 446.
Dioxalessigesternitrosoguanidin (Müller u. v. Meyer) 446.
Dioxyacetone (Pinkus) 460. — Darst. aus Dioxyacetoxim (Piloty) 320. — kristallisiertes (Bertrand) 985. — Oxim (Bertrand) 884. — Totalsynthese (Piloty) 319.
Dioxybenzole, Carbonate (Einhorn) 1020.
Dioxybenzophenon, Fluoreszenz (R. Meyer) 8.
Dioxybenzylidenanisinidin (Rogow) 617.
Dioxybrombenzalindanon (Klobski und v. Kostanecki) 1190.
Dioxybrombenzalindanonmethylether (Klobski u. v. Kostanecki) 1190.
Dioxybrombenzalindanonmethylenäther (Klobski u. v. Kostanecki) 1190.
Dioxycinnamylidencumaranon (Haller und v. Kostanecki) 247.
Dioxydiketon (Zincke) 1299.
Dioxyditolylphthalid (Limpricht) 503.
Dioxyglyoximphenyläther (v. Pechmann u. Seel) 729.
Dioxyharnstoff (Hantzsch u. Sauer) 242.
Dioxynaphtalin (Metzner) 196.
Dioxynaphtalincarbonsäure (Metzner) 196.
Dioxynaphtalincarbonsäureäthylester (Metzner) 195.
Dioxynaphtalindiacetat (Metzner) 196.
Dioxynaphtalindiacetatcarbonsäureäthylester (Metzner) 195.
Dioxynaphtalindioxyphenyläther (Blumenfeld u. Friedländer) 45.
Dioxynaphtalinoxyphenyläther (Blumenfeld u. Friedländer) 45.
Dioxynaphtoflavonmethylenäther (v. Kostanecki) 1189.
Dioxynaphtyläther (Blumenfeld u. Friedländer) 45.
Dioxynaphtyldioxyphenyläther (Blumenfeld u. Friedländer) 45.
Dioxy-palmitinsäure (Ljubarsky) 557.
Dioxyphenylcumarin, Dimethyläther (Polak) 668.
Dioxyphenyloxamid (Piutti u. Piccoli) 837.
Dioxy-picolin (Knoevenagel u. Fries) 1123.
Dioxy-picolincarbonsäureester (Knoevenagel u. Fries) 1122.
Dioxy-pyridin (Kudernatsch) 250.
Dioxythiopurin (Em. Fischer) 834.
Dioxyweinsäure (Reifert) 828.
Dioxyxanthon, Fluoreszenz (R. Meyer) 9.
Diphenacylessigsäure (Pusch) 888.
Diphenacylfumarsäure (Kugel) 455.
Diphenal (Precht) 99; (Heilbronner) 289. — als Entwickler 289.
Diphenetolcarbamid (Fogolino) 501.
Diphenetylstibinchlorid (Löföf) 126.
Diphenylacetyltetrazoliumchlorid (Wedekind) 336.
Diphenylamin (Matignon u. Deligny) 246.
Diphenylanthron, Homologe (Guyot) 209. 211.
Diphenylbenzoyltetrazoliumchlorid (Wedekind) 336.
Diphenylchinolin (Pfitzinger) 104.
Diphenyleinchoninsäure (Pfitzinger) 104.
Diphenyldibenzoylkrotonylen (Lehmann) 889.
Diphenyldihydrolutidindicarbonsäureester (Schiff) 1097.
Diphenyldihydrotetrazin (Jungbahn) 728.
Diphenyldiphenylyltetrazoliumchlorid (Wedekind) 847.
Diphenyldisazotetramethyldiamidobenzidin (Noelting u. Fournaux) 241.
Diphenylendiphenylsemicarbazid (Snape) 945.
Diphenylessigester (Metzner) 194.
Diphenylformalhyperoxyhydrat (Nef) 315.
Diphenylhydantoin, Synthese (Hentschel) 945.
Diphenylhydrazin, Einw. auf Acetessigester (Hantzsch u. v. Hornbostel) 340.

- Diphenylhydrazon d. Tropantrions (Willstätter) 117.
- Diphenyljodiniumverbindungen (Willgerodt) 1230.
- Diphenylmethan (Gardeur) 438; (Klages u. Allendorff) 1233.
- Diphenylmethanfarbstoffe (Kahl) 614.
- Diphenylmethylalkohol (Nef) 186.
- Diphenylmethylen, nascentes, Rkk. (Nef) 186.
- Diphenylmethylpyrrolno (Klobb) 1235.
- Diphenylnitrosamin (Matignon u. Deligny) 246.
- Diphenylparabansäure (Andreasch) 614.
- Diphenylpentamethen (Kuhn) 888.
- Diphenylpyron, Fluoreszenz (R. Meyer) 5.
- Diphenyltetrahydropyron (Petrenko-Kritschenko u. Plotnikoff) 42.
- Diphenyltetrahydropyrrondicarbonsäure (Petrenko-Kritschenko u. Poltnikoff) 42.
- Diphenyltetrazochlorid (Wedekind) 847.
- Diphenyltetrazol, Abbau (Wedekind) 1270.
- Diphenyltetrazolin (Ruhemann) 99.
- Diphenyltetrazoliumhydroxydimethylketon (Wedekind) 1174.
- Diphenylthioparabansäure (Andreasch) 614.
- Diphenyltoluylendiharnstoff (Snape) 945.
- Diphenylwismutjodid (Gillmeister) 126.
- Diphenylxylylendiamin (Scholtz) 1109.
- Diphtaldehydhydrazonsäure (Gabriel und Eschenbach) 837.
- Diphtalidäther (Graebe u. Trümpy) 841.
- Diphtheriebacillus (Feinberg) 396. 1142.
- Dipropylammoniumdibromid (Norris und Kimberley) 561.
- Dipropylglutarsäure (Auwers) 197.
- Dipropylparanitranilin (Nagornow) 886.
- Disanilindisazodinaphtylenoxyd (Witt und Dedichen) 111.
- Disazofarbstoff, substantiver, aus α_1 - α_2 -Amidonaphtol- α_2 -sulfos., Darst. (Aktenges. für Anilinfabr.) 588*. 589*.
- Disazofarbstoffe aus Amidoammoniumbasen, basische, Darst. (Farbwerke) 815*. — d. Benzolreihe (Bülow u. Wolfs) 941. — aus Carbonyl-m-diamidosalicyls., sekundäre, Darst. (Weiss) 58*. — aus α_1 -Naphthylamin- α_2 -monosulfos., sekundäre Farbenfabriken) 1254*. — aus der Natriumbisulfidverb. d. Nitroso-, β -naphtols (Dahl & Co.) 870*. — primäre, aus Salicyls., Darst. (Cassella & Co.) 588*. — schwarze, aus α_1 - α_2 -Naphthylendiamin, Erzeugung auf Baumwolle (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 231*.
- Dissociation, elektrolytische (Jahn) 302. — elektrolytische u. hydrolytische, in Legg. (Böttger) 547. — elektrolytische, u. osmotischer Druck (Traube) 301. 598. — v. Elektrolyten (Jones und King) 3. — gelöster Salze in Alkoholwassergemischen (Cohen) 550. — in gemischten Salzlsgg. (Fock) 653. — von Kondensationsprodd. (Nef) 185. — stufenweise, zweibasischer organ. Säuren (Smith) 654. 767.
- Dissociationsgrad (Goldschmidt und Van Maarseveen) 654.
- Dissociationskonstanten, Best. durch Löslichkeitserhöhung (Löwenherz) 978.
- Dissociationsspektren v. festen Phosphorverb. (de Gramont) 550. — der geschmolzenen Salze (de Gramont) 4. 549.
- Dissociationswärme v. Elektrolyten, Fehlerquelle bei d. Best. (Van Laar) 404.
- Disulfidotetramminkobaltsaures Ammon (Werner u. Grüger) 1165.
- Dithioacetylacetone, Einw. von Ammoniak (Vaillant) 895.
- Diätylanthron (Guyot) 212.
- Diätylmethylanthron (Guyot) 209. 212.
- Diätylparabansäure (Andreasch) 614.
- Diätylphenylcarbinolcarbonsäure (Guyot) 210.
- Diätylphenylmethan (Guyot) 210.
- Diätylphenylmethancarbonsäure (Guyot) 210.
- Diätylphtalid (Guyot) 209; (Limpricht) 502. 504.
- Diätylthioparabansäure (Andreasch) 614.
- Diuretin, chem. Struktur (v. Sztankay) 1281.
- Divaricatsäure (Hesse) 1302.
- Dixylylharnstoff (Cazeneuve u. Moreau) 462.
- Dolomitbildung (Lang) 80.
- Donkin (Pool) 520.
- Doppelsalze, Löslichkeit u. Zersetzlichkeit in W. (Rimbach) 312.
- Draht, Überziehen (Preschlin) 1088*.
- Drainröhren, poröse (Fritze) 694*.
- DrehungsgröÙe, ein neues, dieselbesteigendes Mittel (Walden) 168. — v. Fl. Einfl. d. Temperatur (Guve u. Aston) 4. — molekulares (Tchugaeff) 875. — polymerisierter Körper (Berthelot) 4.
- Dreiweghahn (Rietel) 232*.
- Drogen, Morphologie (Schumann) 520.
- Druckgefäß (del Proposto) 1086*.
- Druckkessel (Beuck) 1220*.
- Druckplatten, Nachbildg. (Rieder) 1087*.
- Dualismus in d. Chemie (Walker) 81.
- Düngephosphata, Bewertung nach ihrem Gehalte an citratlöslicher Phosphorsäure (Wagner) 220.
- Düngungsversuche m. entleimtem Knochenmehl (Ullmann) 1240.
- Edelbranntweine, Beurteilung (Amthor u. Zink) 278.
- Edelmetallhaltige Erze, Bearbeitung (Apitz) 484*.
- Effluvien, chem. Einw. (Berthelot) 775. 777. 778. 880. 881. 924. — Einfl. auf atmosphärische Luft (Shenstone u. Evans) 764. 1089.
- Egreniermaschine (The Great Manufacturing Comp.) 967*.

- Eieralbumin, Kohlehydrat (Spencer) 624.
 Eierersatz 470.
 Eisen, Best. (Jerois) 956. — Bestimm. im Blute (Jolles) 580. — Best. d. C (Harbeck u. Lunge) 475. — Best. im Kupfersulfat (Lamanna) 1150. — Best. des P (Ohly) 141. — Best. d. S (Franke) 1807. — galvanisch gefälltes (Haber) 958. — Thermochemie (Campbell) 552. — Trennung v. Mangan durch Elektrolyse (Kaoppel) 962.
 Eisenarsenid (Headden) 602.
 Eisenbariumkaliumnitrit (Przibylla) 309.
 Eisenbleikaliumnitrit (Przibylla) 309.
 Eisenchlorid, chlorierende Einw. (Thomas) 1229. — Prüfung (Klar) 222.
 Eisenchloridrk. (Schiff) 1097.
 Eisenerzbildung (Lang) 80.
 Eisenerze, Best. d. P (Ohly) 141.
 Eisenmeteoriten in Steinmeteoriten (Pres-ton) 526.
 Eisenphosphit (Grützner) 708.
 Eisensäuerlinge v. Johannisbrunn (Ludwig, E. u. V.) 1036.
 Eisensaure Salze (Moeser) 367.
 Eisschrank (Stölze) 646*.
 Eiweiß, Bildg. aus Nitraten in d. Pflanze (Godlewski) 260. — B. in den Pflanzen (Zaleski) 623. — Einw. d. überhitzten W. (Salkowski) 266. — jodiertes (Hofmeister) 120. — Nachw. im Harn (Stein) 225.
 Eiweißkörper, Aufhebung d. Koagulationsfähigkeit (Schadee van der Does) 620. — eigenartiger, im Harn (Rosin) 74. — einfachste (Kossel) 1061. — aus tierisch. Organen (Blumenthal) 786. — unkoagulierbare d. Muskeln (Mays) 262. — Verbh. mit Jodoform (Knoll & Co.) 812*. — Wirksamkeit auf d. Fleischansatz bei Schweinen (Hagemann) 76.
 Eiweißpräparate, Verdaulichkeit (Vis und Treupel) 998.
 Eiweißstoffe, Umsatz in d. lebenden Pflanze (Schulz) 63.
 Eiweißverbrauch (Munk) 787; (Krummacher, Munk) 1140.
 Eiweißzerfall, Art (Martin) 997. — im Fieber (Krehl u. Matthes) 902.
 Ekajodoform (Merck) 857.
 Elaidinsäure, Einw. d. Schwefels. (Tscherbakoff u. Saytzeff) 557.
 Elastische Körper, Darst. (Krüger) 1087*.
 Elektrische Schwingungen, Zers. einiger Stoffe (von Hemptinne) 818. — Widerstandsmasse (Parvillée) 482*.
 Elektrischer Ofen (Price, Patin) 483*. — Schachtofen (Chavarria-Contardo) 483*. — Strom, Anwend. in d. organ. Chemie (Loeb) 1291. — Strom, Nutzenwend., für chem.-präparative Zwecke (Jacobsen) 1154.
 Elektrizität als Energiequelle (Bowman) 534.
 Elektroden, Schutzhülle, aus Holzkohle (Silberstein) 483*.
 Elektrodenhalter (Lorenz) 596.
 Elektrodenplatten, Darst. (Kluppel) 1088*.
 Elektrohydrosulfitation (Urbain) 642.
 Elektrolyse, neue Form d. Diaphragmas (Pauli u. Pincussohn) 163. — gewisser in fl. NH_3 gelöster Substanzen (Cady) 167. — moderne Theorien (Merle) 297. — v. Salzlagg. (Bell & Son) 1088*.
 Elektrolysierapp. mit Quecksilberkathode (Brunel) 1180*.
 Elektrolytische Lagg., innere Reibung (Euler) 976.
 Elektrolyte, Widerstandsbest. (MacIlhiney) 974. — Stromleitung in gemischten Lagg. (Hopfgartner) 649.
 Elektrolytische Zers. wss. Lagg. (Glaser) 546. 873. 874. 975.
 Elektrolytischer App. (Peyrusson) 292*.
 Elektrostenolyse (Coehn) 1153.
 Element, galvanisches nach Clark (Jäger) 298. — galvanisches, mit Kohlenelektroden (Tommasi) 166.
 Elementaranalyse, vereinfachte (Dennstedt) 138.
 Elemente, chem., Beziehungen zwischen d. thermischen Konstanten (Deerr) 83. — chem. inaktive (Sperber) 656.
 Emailleplatten (Stiel) 294*.
 Emaillewaren, Schabloniervverfahren (Busath) 298*.
 Energie gewisser Basen von gemischter Funktion (Carrara u. Rossi) 433.
 Energiegaswaschflasche (Fuchs) 426.
 Energietrockenflasche (Fuchs) 426.
 Enolphenyicarbinolacetessigester (Schiff) 1098.
 Entwickler (Valenta) 1044. — photographische 288.
 Enzingerfilter (Lafar) 692.
 Epichlorhydrin, Einw. v. Kalilauge (Zanino) 237.
 Erdalkalihydroxyde, elektrolytische Gewinnung (Pataky, H. u. W.) 647*.
 Erden, seltene (Haber) 657*.
 Erdöl, Best. (Charitschkoff) 137. — Vork. v. Stickstoff (Charitschkoff) 137.
 Erdboden, Säuregehalt (Maxwell) 791.
 Ergotin (Cepellini) 861. — Best. im Mehl (Miller) 641.
 Ernährung, natürl., eines Säuglings (Rubner, Heubner, Bendis, Winternitz und Wolpert) 345.
 Erscheinung, eine sehr merkwürd. (Wald) 169.
 Erythrin (Hesse) 1302.
 Erythrit (Bertrand) 884.
 Erythrotetranitrat (Merck) 857.
 Erythrozym (Schunck) 899.
 Erze, chlorierende Röstung (Kroupa) 282. — Probenahme (Glenn) 1001. — sulfidische, elektrolytische Behandlg. (Threlfall) 280.

- Erzgänge v. Strebako bei Pribram (Hofmann) 408.**
Erzvorkommen in Plattach (Canaval) 186.
Esdragol, Synthese (Mouren) 1231.
Essence of Beef (Mansfeld) 470.
Essigbakterien (Henneberg) 747; (Bejerinck) 995.
Essigester-carbaminsäurechlorid (Hentschel) 946.
Essigsäure, Best. (Blount) 273.
Essigsäurefenchylester (Bouchardat u. Lafont) 893.
Essigsäurereihe, thermochem. Unterss. (Rivals) 172.
Ester, Bildg. u. Verseifung (Sudborough u. Feilmann) 321.
Esterbildungen (Wegscheider) 171.
Esterifikationskonstanten d. Alkohols (Menschutkin) 701.
Estragol (Orndorff, Terasse u. Morton) 208.
Etiketten (Jervis) 956.
Eucarvon, Reduktionsprodd. (Wallach und Löhr) 572.
Eugenol (Vaubel) 43 — (Gildemeister und Stephan) 513.
Euglena sanguinea (Kutscher) 625.
Euphtalmin (Harries) 1124.
Euxanthon, Fluoreszenz (R. Meyer) 9.
Everninsäure (Hesse) 1137. 1302.
Everninsäureäthylester (Hesse) 1302.
Evernsäure (Hesse) 1302.
Explosionsfiguren (Pinnow) 433.
Explosivkörper (Schüpphaus) 760*.
Explosivstoffe (Hoitsema) 1158.
Extraktion v. Fll. (Wróblewski) 2.
Extraktionsapparat für Fll. (Jahoda) 365.
— Soxhlet'scher, neue Vorrichtung (Robertson) 154.
Fällung v. Salzen (Taylor) 171.
Fällungselemente, galvanische (Lorenz) 429.
Fälschungen in Belgien (Van den Bergh) 581; (de Molinari) 1148.
Fälschungen in Deutschland (Alexander Katz u. Meyer) 581.
Fälschungen in Holland (Van Hamel Roos u. Harmens) 855; (Lam) 1148.
Fälschungen in d. Ver. Staaten 582.
Fälschungen in d. Schweiz (Ambühl) 131.
Färben von Garnen, absatzweises (Leven) 589*.
Färbvorrichtung (Thies) 1256*.
Färbvorrichtungen u. dgl. (Illgen) 871*.
Fässer, Auswitterung (Iverson) 591* — Pichen u. Entpichen (Hensl) 872*.
Fäzes, Best. v. Fett u. Casein (Poole) 152; (Smith) 755.
Farradpneumatik, Dichtungsmittel (Treumann) 1042.
Farbenindustrie, Fortschritte in d. Jahren 1896 u. 1897 (Ehrmann u. Suais) 1215.
Farbstoff, beizenfärbender, Darst. durch Reduktion der Dinitroanthrochrysondisulfos. (Farbwerke) 358* — d. Blauer v. Artostaphylos uva ursi (Perkin) 1305. — $C_{12}H_{10}N_2O$ (Witt u. Dedichen) 111. — $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (Witt u. Dedichen) 110. — d. Triphenylmethanreihe, blauer, Darst. (Meyer) 543*.
Farbstoffe, alkali-, walk- und lichtechte. Darst. auf der Wollfaser (Farbwerke) 1287* — d. Anthracenreihe, grüne stickstoffhaltige, Darst. (Farbenfabriken) 1153; violette bis blaue wasserlösliche, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 1254* — basische, in Verb. mit Diaminfarben (Wöschel) 645. — aus Cörlignon und aromatischen Aminen, blaue, Darst. (Aktienges. f. Anilin-Fabr.) 543* — aus Dinitroanthrachinon, blaue beizenfärbende, Darst. (Farbenfabriken) 1255* — d. Diphenyl-o-tolylmethanreihe, blaue, Darst. (Farbwerke) 1255* — Einfl. der Konst. (Liebmann) 456. — gelbe und gelbbraune, aus Benzoin (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 870* — gelbe, vegetabilische (Perkin) 344. — gelbe, verschiedene Verfälschungen von sicilianischem Sumach (Perkin u. Wood) 1300. — als Hydroxylderiv. d. aromatischen Reihe, Darst. mit Hilfe d. elektrischen Stromes (Alefeld u. Vaubel) 1134. — d. indische, Farbstoffs Delphinium salii (Perkin und Pilgrim) 850. 1137. — Klassifikation (Schaposchnikoff) 501. — der Malachitgrünreihe, alkalische blaugrüne, Darst. (Geigy & Co.) 358*; Darst. mittels o-Chlorbenzaldehyd (Geigy & Co.) 296* — neue Bildungsweise (Noelting) 51. — d. Naphtalinreihe, beizenfärbende stickstoffhaltige, Darst. (Farbenfabriken) 357* — natürliche gelbe, Metallsalze (Perkin u. Wood) 851. — neuere (Reverdin) 851. — d. Phtaleinreihe, gelbrote basische, Darst. (Basler Chem. Fabr.) 1254* — rote, d. Trauben (Sostegni) 61. — safranartige, Darst. (Farbwerke) 357. 344* — zinkhaltige, Gewinnung aus zinkhaltigen Kiesabbränden (Stahl) 356.
Farbstoffgruppe aus Anhydrosidikalhydrinden (Liebmann) 334.
Farbstofflösungen (Boehringers Sohn) 123*.
Fasergebilde, Behandlung unter Auschluss v. Luft (Gefslers Erben) 589*.
Faserpilz, Darst. (Wolf) 1222*.
Fehling'sche Lag. (Rosenheim u. Schidrowitz; Siegfried) 417; (Tingle) 751; (Rosenheim u. Schidrowitz) 798. — Theorie (Gerrock) 146.
Fenchel, Handelsorten (Umney) 130.
Fenchelöl (Umney) 130.
Fenchocarbonsäure (Wallach) 575.
Fenchon, Einw. v. PCl_5 (Gardner u. Geburn) 109.

- Fenchonderivate (Wallach) 575.
 Fenchylalkohole (Bouchardat und Lafont) 893.
 Fergusonit (Ramsay u. Travers) 902.
 Fermente, diastatische, Einfl. d. Erwärmung (Pugliese) 265.
 Feralbumose 855.
 Ferrin (Dastre u. Floresco) 1239.
 Ferripepton 134.
 Ferrisalipyrin (Schuyten) 456.
 Ferrisalze, Reduktion (Jervis) 956.
 Ferromangan, Gewinnung (Schwarz und Weishut) 986*.
 Ferrometer (Jolles) 530.
 Ferrosol (Merck) 857.
 Ferrum oxydat. sacchar. solubile (Klar) 224.
 Fett, Analyse (Fahrion) 1003. — Best. (Schmoeger) 533; (Polimanti) 754; (Nerking) 1209. — Best. in Fäzes (Poole) 152. — Best. in Rahm, Butter und Käse (Gerber u. Craandijk) 534. — Bildg. im Organismus nach Phosphorvergiftung (Polimanti) 788. — im Säuglingsalter (Knöpfelmacher) 788.
 Fettbestimmung, Methode (Voit u. Krummacher) 479.
 Fettbildung, Physiologie (Pffüger u. Athanasius) 1140.
 Fette, Abdampfen (Schmidt) 1220*. — Analyse (Bömer) 466. 638; (Dieterich) 1072. 1245; (Fahrion) 1207. — Einfl. auf den Stoffwechsel (Pugliese) 266. — einheitliche Analyse (Ulzer) 150. — kalte Verseifung (Dieterich) 1209. — Nachw. einer künstl. Färbung mit Azofarbe (Geisler) 753. — partielle Verseifung (Henriques) 1074. — Ranzidität (Scala) 439. — tierische (Lummert) 993. — Verseifung (Geitel) 1017. — Wrkg. des Natriumchlorids auf d. Absorption (Coggi) 1140.
 Fettsäuren, flüchtige, aus Wollwaschwässern (Buisin, A. u. P.) 22.
 Fettsäuren, flüssige, des Seehundsfettes (Ljubarsky) 557.
 Fettsclerom (Knöpfelmacher) 788.
 Feuerungsanlagen, Unters. (Fritzsche) 153.
 Fichtennadelöle (Gerber) 122. — amerikanische (Schimmel & Co.) 258.
 Fichtensprossen, stickstoffhaltige Substanz (Orloff) 259.
 Filter, (Duffield) 482*. — Abdichtung (Dörries) 758*.
 Filteranlage (Hüfner u. Röhrig) 1181*.
 Filtermasse (Grandjean) 1180*.
 Filterplatten für Brunnenkessel (Putzeys) 482*.
 Filterrohr mit Asbest (Goske) 427.
 Filtertücher (Hemmann) 423*.
 Filtrierapparat 491. — für Verss. mit Toxinen (Martin) 515.
 Filtrieren v. Fil. (Murney, H. J. u. W. Th.) 423*.
 Filtriergestell (Faber) 491.
 Filtrierpapier, Darst. (Wolf) 1222*.
 Firnis (Bach) 808. — zum Bronzedruck (Hinzelmann) 1288*.
 Firnisse (Weger) 286. 287. 868; (Bottler) 645; (Gawalowski) 868. — trocknende, Ermittlung d. absorbierten Sauerstoffmenge (Lippert) 1248.
 Fische, lebende, Transport (Pich) 758*; Transportieren (Löhmann) 590*.
 Fischfleisch, neue stickstoffhaltige Verb. (Thesen) 38.
 Fischschuppen, organ. Grundsubstanz (Mörner) 67.
 Fischwurst-Konserven (Schönau) 590*.
 Fisetin, Glukosid (Perkin) 344.
 Flammenbeleuchtung, Entwicklung (Bunte) 587.
 Flaschenverschluss (Sörensen) 359*.
 Flavonderivate, Konst. (Herzig) 675. — Synthese (Feuerstein u. v. Kostanecki) 1187.
 Flavonolderivate (v. Kostanecki) 1189. — Konst. (Herzig) 675.
 Flechten, charakteristische Bestandteile (Hesse) 1301.
 Flechtenstoffe (Hesse) 1137.
 Fleisch, Pökeln (Maschinenbauaktienges.) 758*. — sinkhaltig (Bettink u. Van Eyk) 399.
 Fleischabfälle, Beseitigung u. Verwertung (Haefcke) 128.
 Fleischfarbe, Unters. (Polenske) 1075.
 Fleischkonservierung (Wacker) 1146.
 Fleischsomatose 134; (Brestowski) 216.
 Flockung als Hilfsmittel d. Laboratoriumsarbeit (Smith) 170. 914.
 Flüsse, Selbstreinigung (Schorler) 398.
 Flüssigkeiten in antiken Gefäßen (Berthelot) 17. — Auffangen zu analytischen Zwecken (Girard) 1309. — Behandlung mittels Elektrizität (Frum Nachf.) 359*.
 — Beziehungen zwischen Zus. u. physikalischen Eigenschaften (Van Aubel) 170. — krystallinische (Schenck) 823. — selbstthätige Abgabe an zwei oder mehr Behälter (Cameron, Commin u. Martin) 482*. — Trennung v. festen Körpern (Chabré) 1309. — unterkühlte (Tamman) 973.
 Fluor, flüssiger (Moissan u. Dewar) 177. — Verflüssigung (Moissan u. Dewar) 12.
 Fluoran, Fluoreszenz (R. Meyer) 5.
 Fluorescein, Fluoreszenz (R. Meyer) 5.
 Fluoreszenz (Meyer) 978. — Beziehungen zur chem. Konst. (R. Meyer) 5.
 Fluoreszierende Körper (Pawlewski) 767.
 Fluoride, Darst. aus Kieselfluor-, bezw. Borfluorverb. (Reich) 1182*. — Gewinnung (Mills) 483*.
 Fluornatriumlösung, Dielektrizitätskonstante (Dewar u. Fleming) 546.
 Fluorophore, Fluoreszenz (R. Meyer) 9.

- Fluoroxysalze, komplexe, elektrolytisches Verh. (Miolati u. Alvisi) 308.
 Fluorphosphat d. Kaliums u. Rubidiums (Weinland u. Alfa) 599.
 Fluorsalze, komplexe, elektrolytisches Verh. (Miolati u. Alvisi) 308.
 Fluorsulfat d. Kaliums und Rubidiums (Weinland u. Alfa) 599.
 Fluorwasserstoffsäure, Gehaltsbest. (Zellner) 682.
 Flusssäure, Färben (Forster) 858.
 Flusssäure, was., Gehalt (Eckelt) 981.
 Fongose (Tanret) 72.
 Formaldehyd (Weber und Tollens) 559; (Abba u. Rondelli) 951. — als Desinfektionsmittel (Walter) 396. — Einw. auf d. Keimkraft (Kinzel) 785. — Einw. d. O. (Delépine) 33. — als Entwickler (Heilbronner) 289. — Kondensation mit Malonsäureester (Haworth u. Perkin jr.) 829. — Nachw. in Nahrungsmitteln (Rimini) 1152. — Prüfung (Smith) 798.
 Formaldehydharnsäure (Weber u. Tollens) 560.
 Formaldehydlampe (Trillat) 1181*. — Desinfektion (Witt) 580.
 Formaldehydlampen (Richard) 424*.
 Formaldehydoxynaphtofluoron (Kahl) 615.
 Formaldehydtrioxyfluorondicarbonsäure (Möhlau u. Kahl) 716.
 Formalhyperoxydhydrat (Nef) 319.
 Formalin, Nachw. in Lebensmitteln (Jorissen) 637.
 Formalindesinfektionsapparate, neue (Chem. Fabr. auf Aktien) 129.
 Formamid, Natrium- u. Silbersalze (Freer u. Sherman jr.) 927.
 Formamidazoamidoformamidin (Thiele u. Osborne) 59.
 Formanilid (Wheeler, Smith u. Warren) 58.
 Formaurindicarbonsäure (Kahl) 616.
 Formazylcyan (Wedekind) 335.
 Formazylidiphenyl (Wedekind) 1174.
 Formazylmethan (Wedekind) 336.
 Formazylmethylketon (Wedekind) 336.
 Formazylphenylketon (Wedekind) 336.
 Formazylverbindungen, Oxydation (Wedekind) 335.
 Formhydroxamsäure (Jones) 566.
 Formopyrin (Patein) 238.
 Formopyrogallaurin (Kahl) 615.
 Formylbenzolsulfanilid (Wheeler, Smith u. Warren) 58.
 Formylmenthylamin (Wallach u. Werner) 571.
 Formylviolett (Reverdin) 867.
 Fraumilch, Best. d. Fettgehaltes (Froidevaux) 225.
 Fuchsin (Kling) 890.
 Fuch sine, substituierte, Anw. d. Schiff'schen Rk. (Cazeneuve) 245.
 Füllmasse, Best. d. Krystallmenge (Pellet) 1006. 1007.
 Fünfringe, stickstoffhaltige, Schmelzpunktregelmäßigkeiten (Wedekind) 1258.
 Fumaräthylestersäure (Anschütz u. Drugman) 28.
 Fumarchlorbrombernsteinsäurediäthylester (Walden) 196.
 Fumarsäure (Walden) 299.
 Funkenspektren v. Legg, Entlader (Dennis) 428.
 Furalphenylessigsäure (Röhmer) 712.
 Furalphenylessigsäurepiperid (Röhmer) 712.
 Furazan, Benzoylderiv. (Willstätter) 117.
 Furfuracrolein, Kondensation (Röhmer) 712.
 Furfuracroleinacetophenon (Röhmer) 713.
 Furfuracroleinbrenztraubensäure (Röhmer) 713.
 Furfuracroleinessigsäure (Röhmer) 713.
 Furfuracroleinmalonsäurediäthylester (Röhmer) 713.
 Furfuracroleinphenylessigsäure (Röhmer) 713.
 Furfuracroleinsemicarbazid (Röhmer) 713.
 Furfuraldehydbromtolylhydrason (Hewitt u. Pope) 570.
 Furfuramid (Delépine) 500.
 Furfuran (Harries) 450.
 Furfurin (Delépine) 500.
 Furfuroide aus Biertrebern (v. Feilitzen u. Tollens) 35.
 Furfurol (Gerber) 121. — Bildg. u. Verbleib im Brauereibetriebe (Windisch) 1213. — Einw. v. Zink auf ein Gemisch mit Bromisobuttersäureester (Dain) 834. — Kondensation (Röhmer) 712. — aus Torf (v. Feilitzen u. Tollens) 35. — Vork. im Biere (Heim) 1082.
 Furfuroldiäthylacetal (Claisen) 1226.
 Furfurylidenacetessigester (Knoevenagel) 1099.
 Futtermittel, mikroskopische Unters. (Hebrand) 138.
 Futtermittelanalyse, Umgestaltung (Schulze) 754.
 Gadolinit (Ramsay u. Travers) 903.
 Gärbottichkühlschlange (Vogel) 758*.
 Gärung, alkoholische, ohne Hefesellen (Will) 69; (Delbrück) 70; (Buchner und Rapp) 70. 160. 267; (v. Manassein) 395; (Buchner u. Rapp) 681; (Schneck) 899. — flüchtige Nebenprodd. (Chapmann) 72. — sellenfreie (Buchner) 1200.
 Gärungserscheinungen (Stavenhagen) 395.
 Gärungsindustrie, neues Verf. (Petit) 1213.
 Galaktosantinitrat (Will u. Lenz) 444.
 Galaktose (Wohl u. List) 372.
 Galaktosepentanitrat (Will u. Lenz) 442.
 Galle, Kreislauf im Organismus (Stadelmann) 261. — d. Schlangen u. Vipern toxische u. antitoxische Eigenschaften (Wehrmann) 132.

- Gallenfarbstoff (Stadelmann) 261. — Nachw. im Harn (Rosin) 968.
- Gallenfarbstoffe im Harn, empfindliche Rk. (Krokiewicz u. Batko) 905. — Nachw. im Harn (Jolles) 1040.
- Gallensäuren (Stadelmann) 261. — gepaarte (Hammarsten) 623.
- Gallusgerbsäure, Best. (Wood-Smith und Revis) 801.
- Gallussäure, Einw. v. Formaldehyd (Möhlau u. Kahl) 715. — Kondensationsprod. mit Salicyls. (Doebner) 229*.
- Ganggesteine d. Scalvethals (Vigo) 1117.
- Garrin (Armendariz) 948.
- Garryin (Armendariz) 948.
- Gas als Energiequelle (Bowman) 584.
- Gasabmessung (Bleier) 161. — absolute, neue Methode (Bleier) 868.
- Gasanalyse (Geppert) 414. — technische (Buisson) 218.
- Gasausströmungen im Rheinthale (Früh) 412.
- Gase, Best. d. Dichte (Schlössing fils) 594. 766. 1009. — durch Elektrolyse dargestellte (Winteler) 585. — Mischung (Leduc) 550. — Transport und Waschen (Porák) 1086*. — verflüssigte, Flasche (Schmitz) 423*.
- Gasgemische, Analyse (Arndt) 423*.
- Gasgenerator (Richards) 969.
- Gasglühlicht, Bunsenbrenner (Mason) 1221*. — Theorie (Bunte) 537.
- Gasglühlichtkörper, Brennen (Sterling & Comp.) 1221*.
- Gasmessung (Bleier) 763.
- Gasöl, Zers. in d. Hitze (Müller) 1084. 1085. — Zers. (Müller) 1218. 1249.
- Gaswaschflasche (Fuchs) 425.
- Gedritamphibolit (Sauer) 136.
- Gedritschiefer (Weibull) 408.
- Gefäße, säurefeste (Marx) 423*.
- Gefrieren, Verhütung d. Beschädigung v. Gefäßen (Goltstein) 291*.
- Gefrierpunkt, Best. in sehr verdünnter Lsg. (Wilderman) 297. — Erniedrigung (Crompton) 81.
- Gefrierpunktsbestimmungen (Abegg) 913; (Dieterici) 1011.
- Gelatine, Best. (Carles) 226. — Nachw. im Rahm (Stokes) 224.
- Gelatineplatten, unlösliche (Chem. Fabrik auf Aktien) 589*.
- Gelatineverflüssigung, Hemmung (Auerbach) 581.
- Gentianose, Darst. (Bourquetot u. Nardin) 498. 830. — Physiologie (Bourquetot) 1137.
- Gentsein, Fluoreszenz (R. Meyer) 9.
- Geraniol (Gerber) 122. — (Schimmel & Co.) 259. 991. — neue charakteristische Deriv. (Flatau u. Labbé) 463.
- Gerbbrühen (Combret) 811*.
- Gerben v. Häuten u. Fellen mit Chroms. u. mischsauren Salzen (Boehringer Sohn) 160*.
- Gerbmaterialien, Probenahme u. Analyse (Procter u. Parker) 586.
- Gerbsäure, Ausscheidung im Harn (Stockman) 263.
- Gerbsäuren, Kondensationsprod. mit Hexamethylentetramin (Hock) 541*.
- Gerbstoffbeizen, Zers. (Sisley) 808.
- Gerbstoffbrühen, Anreichern (Cerych) 542*.
- Gerbverfahren (Streich) 487*.
- Gerste, Düngung mit Superphosphat (Ullmann) 1240.
- Gesetz, cyklisches, d. Elemente (Bayley) 1011. — Dalton's, in Lsgg. (Wildermann) 1158. — d. Elektrizitätserregung (Coehn) 1153. — d. Massenwrgk. (Judson und Walker) 914.
- Gesteine aus d. Gegend v. Predazzo (Osann u. Hlawatsch) 1118. — neue, aus d. mittleren Schwarzwalde (Bauer) 136.
- Gesteinszug, basischer, v. Jvrea (Schäfer) 1117.
- Gewebe (Scheurer, Lauth u. Cie.) 967*. — auf beiden Seiten bedruckte (Dratz) 1256*.
- Gewicht, spezifisches, Best. (Klar) 1010.
- Gichtverschluss (Lewis) 1183*.
- Gifte d. Negritos d. malayischen Archipels (Benedicenti) 74.
- Gips, Calcinieren (Lacroix) 902.
- Glandulen (Hoffmann Nachf.) 542*.
- Glanzwäsche (Gussone) 231*.
- Glas, Metalltüster (Alefeld) 486*.
- Glusanalyse, mikrochem. (Hemmes) 415.
- Glaserkitt (Böttinger) 644.
- Glasfabrikation, Rohmaterialien (Jurisch) 806.
- Glasgefäße mit Asbestbekleidung (Grosse) 1050. — mit Verschlussrinne (Wagener) 294*.
- Glasgegenstände, Schneiden (Becker) 294*. — Verschmelzen (Richter) 694*.
- Glasieren v. keramischen u. Metallgegenständen (Gullich) 294*.
- Glaskohlraupflanzen, Mineralsubstanzen (Zawodny) 622.
- Glasmacherpeife (Brun) 294*.
- Glasspiegel, mit Metall belegte, im Altertum (Berthelot) 155.
- Glassorten, elektrische Eigenschaften und chem. Zus. (Gray u. Dobbie) 979.
- Glastafeln, Darst. (Siebert) 1184*.
- Glaur für Steingutkrüge (Sendtner) 155.
- Glauberit (Darapsky) 526.
- Glaucosinsäuren (Doebner) 1192.
- Gleichgewicht $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (Hoitsma) 1158. — mechanisches, d. Atome (v. Schneider) 549. — in Systemen v. 3 Komponenten (Schreinemakers) 823. — v. Lsgg. dreier Komponenten (Kurloff) 169. — im System: W., Äther u. Bernsteinsäurenitril (Schreinemakers) 974.
- Gladin (Mayer) 465.
- Gloverturm (Ruhrmann und Niedenführ) 966*.

- Glucoamyline (Johnson) 1293.
 Glucoheptosehexanitrat (Will u. Lense) 448.
 Glucosamin (Zanetti) 625.
 Glucose, Einw. v. Benzhydrazid (Pinkus) 460. — Einw. von neutralen Salzen bei hoher Temperatur (Geerligs) 712.
 Glucosepentanitrat (Will u. Lense) 442.
 Glühkörper d. Handels, Unters. (Hintz u. Weber) 796.
 Glühlichtbrenner, Selbstzündler (Sulzbach) 487*.
 Glutakonsäure (Errera) 29.
 Glutamin, Verbreitung in d. Pflanzen (Schulze) 784.
 Glycerin (Bertrand) 884. — Best. in Weinen (Bordas u. Raczkowski) 226. — Dielektrizitätskonstante (Dewar und Fleming) 546. — Oxydation durch d. Sorbosebakterium (Bertrand) 884. — Rk. d. Phosphors. (Adrian u. Trillat) 907. 1070. — Totalsynthese (Piloty) 819. — im Wein (Laborde) 648. — $C_3H_{10}O_3$ (Gnedin) 711. — $C_{10}H_{19}(OH)_8$ (Bogorodsky) 557.
 Glycerinaldehyd (Bertrand) 884.
 Glycerindiäthyläther (Zunino) 238.
 Glycerindiisomyläther (Zunino) 238.
 Glycerindimethyläther (Zunino) 238.
 Glycerindipropyläther (Zunino) 238.
 Glycerinphosphorsäure, Neutralisation (Imbert u. Astruc) 194. — Neutralisationswärme (Imbert u. Belugon) 194.
 Glycerinsäure, neue Methode, Darst. (Zinno) 26.
 Glycerophosphate (Astruc) 519. — volumetrische Best. (Imbert u. Pagès) 1150.
 Glycosazon (Piloty) 820; (Bertrand) 884.
 Glykogen, Physiologie (Pflüger u. Athanassin) 1140.
 Glykogengehalt d. Leber u. d. Muskulatur (v. Renaz) 950.
 Glykokoll als intermediäres Stoffwechselprod. (Wiener) 626. — im Zuckerrohr (Shorey) 61.
 Glykol aus Isobutyraldehyd u. Benzaldehyd (Reik) 208.
 Glykoldimethylacetal (Em. Fischer u. Giebe) 324.
 Glykoproteid, neues (Zanetti) 624.
 Glyoxalbenzylsazon (Pinkus) 460.
 Glyoxalidine (Delépine) 500.
 Glyoxalmethylphenylsazon (v. Pechmann) 92.
 Glyoximperoxyde (Boeseken) 93.
 Glyoximphenyläther (v. Pechmann) 91.
 Glyoximtolyläther (v. Pechmann u. Nold) 943.
 Glyoximxylyläther (v. Pechmann u. Nold) 943.
 Glyoxylsäuren aus Phenoläthan (Bouveault) 26.
 Gold, Auslaugen (Dupré) 966*. — auswählende Wirkg. d. Cyankaliums (Dixon) 282. — Ausziehen aus goldhaltigen Antimonerzen (Longridge und Hollomay) 294*. — Extraktion (Sulman und Teed) 594. — in Granit (Ohly) 525. — Schmelzpunkt (D. Berthelot) 601. — Trennung vom Silber (Witter und Zschlag) 155; (Witter) 635. — Trennung v. Silber nach Netto (Netto) 282.
 Goldbronze (Riehe) 961.
 Goldchlorid, Zers. in verd. Legg. (Sonstadt) 774.
 Goldchlorinationsprozess, neuerer (Rothwell) 1082.
 Golderze, Prüfung (Ellis) 1043.
 Goldkrystall (Martin) 628.
 Goldprobiervverfahren (Bock) 1309.
 Goldreiches Blei, Gewinnung (Feit) 485*.
 Goldscheidung auf elektrolytischem Wege (Wohlwill) 910. 1042.
 Goldtonbad (Lüttke) 360*.
 Goupia tomentosa (Dunstan u. Henry) 851. 1138.
 Granatapfel, Analyse (Bornträger u. Paris) 862.
 Grünlingit (Muthmann u. Schroeder) 78.
 Graphit, Darst. (Bergmann) 1182*.
 Guajacum in lacrymis (Dieterich) 215.
 Guajacyl (André) 1062.
 Guajakharz, Bestandteile (Herzig u. Schiff) 679.
 Guajakol, Ausscheidung durch den Harn (Fonzes-Diacon) 901. — Darst. (Kalle & Co.) 542*. — Derivv. (Bouveault) 41. — neue Derivv. (di Boscogrande) 207.
 Guajakolbenzoat (Peratoner u. Ortolera) 1054.
 Guajakolconicinurethan (Cazeneuve und Moreau) 619.
 Guajakolphosphorigsäureester, Darst. (Balar) 811*.
 Guajakolpikrat (di Boscogrande) 207.
 Guajakolpiperazindiurethan (Cazeneuve u. Moreau) 335.
 Guajakolpiperidinurethan (Cazeneuve und Moreau) 257.
 Guajakolsorten, differentielle Rk. (Fonzes-Diacon) 908.
 Guajaperol (Merck) 857.
 Guanidin, Einw. v. Oxalessigester (Müller u. v. Meyer) 445.
 Guanidincarbonat (de Coninck) 1019.
 Gummi aus Ammoniacum (Frischmuth) 36. — Amrad (Dieterich) 1061. — v. Angra Pequena (Hartwich) 932. — Aurur (Dieterich) 1061. — d. Ölbaumes (Dirmitt) 444. — südwestafrikanisches (Dieterich) 1061. — Tlach (Dieterich) 1061. — Wiedergewinnung aus Kratzendern (Langbein u. Co.) 539*.
 Gummiarten, Verb. mit Formaldehyd (Classen) 295*.
 Gummiharze (Dieterich) 1205.
 Gufseisen, Best. d. Gesamtkohlenstoffs (Girard) 682. 684.

- Gulstücker, poröse, Erzielung (Cothias) 291*.
Guttapercha (Montpellier) 809. — Wertbest. (Montpellier) 810.
- Haarfärbemittel** (Sendtner) 131.
Hämatein, Best. (Agilot) 802.
Hämatominsäure (Hesse) 1303.
Hämatommsäureäthylester (Hesse) 1137.
Hämoglobin, Best. im Katzenblute (Abderhalden) 908. — Eiweißkörper (Schulz) 895. — Schicksale im Organismus (Schurig) 951.
Härtungstheorien (Sauveur) 1078. 1079. 1080.
Hafer, schokoladenfarbener (Balland) 1306. — Zus. (de Rawton) 76.
Halogenbenzole, Zers. (Vandervelde) 438.
Halogendoppelsalze, Färbung u. Struktur (Kurnakow) 1159.
Halogeneiweißderivate (Blum u. Vaubel) 257.
Halogenmetallite (Kurnakow) 1160.
Halogenpiperidine (Pauly u. Harries) 1125.
Halogensilbergelatinepapiere (Neue Phot. Ges.) 1288*.
Halogenstoffwechsel (Blum) 992.
Halogenwasserstoffsäuren, Darst. für Laboratoriumszwecke (Vandenberghe) 916.
Haloide, Zers. durch längeres Kochen (Vandervelde) 438.
Haloidsalze, Verbh. mit NO u. NO₂ (Thomas) 599. 1094.
Hanf, Zus. (Sestini u. Catani) 785.
Harn, Acidität (Lamanna) 793. — Analyse (Bardach) 804. — angeblicher Milchsäuregehalt bei Osteomalacie (Hofmann) 74. — Ausscheidung d. Gerbs. (Stockman) 263. — Best. d. Acidität (Joullie) 273; Acidität (Stroebel) 641; Alloxurbasen (Salkowski) 274; Harns (Folin) 351; (v. Ritter) 908; Indikans (Amann) 152; Xanthinbasen (Arnstein) 1041; Zuckers (Polenske) 1071; Zuckers (Schlosser) 1209 — Biuretrk. (Stokvis) 263. — von Echidna aculeata (Neumeister) 344. — eigenartiger Eiweißkörper (Rosin) 74. — fibernder Menschen, Kohlenwasserstoffgehalt (Scholz) 684. — Kohlensäuregehalt (Girard) 1139. — Nachw. v. Aceton (Studer) 1152; der Albumosen (Bang) 418; v. Atropin u. Hyoscyamin (Vreven) 225; Blutfarbstoff (Arnold) 1002; Brom (Jolles) 960; Eiweiß (Stein) 225; Gallenfarbstoff (Rosin) 963; Kryofin (Schreiber) 636; Pepton (Freund) 637; Pyramiden (Jolles) 963. — Rk. (de Jager) 637. — nach Tannin- u. Gallussäurefütterung (Harnack) 68.
Harnacidität, Best. (Imbert u. Astruc) 344.
Harnsäure (Vitali) 665. 1051. — Bestimm. (Bardach) 805; im Harn (Folin) 351 (v. Ritter) 908; Best. (Gigli) 1228. — Darst. (Boehringer u. Söhne) 229*. — Einw. v. Formaldehyd (Weber und Tollens) 560. — Rk. (Gigli) 1228.
Harnsäuren, alkylierte, Darst. (Em. Fischer) 296*; (Boehringer u. Söhne) 760*.
Harnstoff, Best. (Bardach) 805; (Meillère) 1243. — Bildg. aus Oxamins. im Tierkörper (Schwarz) 951. — Fällung durch Phosphoswolframs. (Chassevant) 908.
Harnstoffabkömmlinge, Einw. v. Oxalessigester (Müller u. v. Meyer) 445.
Harnstoffe, symmetrische aromatische, Einw. v. Schwefels. (Cazeneuve u. Moreau) 462.
Harnzucker (Bretet) 67.
Hartgummifabrikate (Ver. Gummiwarenfab. Harburg-Wien) 695*.
Harze, Acetylprodd. u. Acetylzahlen (Dieterich) 1205. — Analyse (Dieterich) 1072; (Fahrion) 1207; (Dieterich) 1245. — Carbonylzahl (Kitt) 1310. — seltene, Charakteristik (Dieterich) 215. — Unters. (Dieterich) 1205.
Hefe als Nahrungsmittel 1043. — Anwsu Ernährungszwecken 964. — Bakteriologie (Wood-Smith) 1141. — Gewinnung u. Benutzung (Eiffont) 759*. — Nutzbarmachung 964. — Einfl. d. Essigsäure u. Milchs. (Meissner) 1202.
Hefepresssaft, Gärkraft (Buchner u. Rapp) 681. — proteolytisches Enzym (Hahn) 680; (Geret u. Hahn) 680.
Helicin (Van Waveren) 511.
Helicoidin, Dihalogensubstitutionsprodd. (Van Waveren) 511.
Helium (Ramsay) 1014. — Abtrennung unter Licht- u. Wärmentwickelg. (Thomson) 656. — Brechungsvermögen (Ramsay und Travers) 429. — Homogenität (Ramsay u. Travers) 707.
Hemipinmethylestersäure, Dimorphie (Wegscheider) 213.
Hemipinsäure, Esterifizierung (Wegscheider) 172.
Hemlocktannenöl (Schimmel u. Co.) 258.
Heptan, normales (Worstall) 927. — Zers. bei höherer Temperatur (Worstall und Burwell) 189.
Heptanonsulfonal (Wallach u. Borsche) 838.
Heptaphosphornitrilchlorid (Stokes) 14.
Heptylen (Saytzeff jr.) 557.
Herabolmyrrha (Dieterich) 215.
Herdschmelzofen (Imaizumi) 484*.
Heteroxanthin (Em. Fischer) 612.
Heulandit, Verwitterung (Tammann) 302.
Hexaalkyldiarsoniumverbindungen (Partheil u. Amort) 1136.
Hexabromäthan, Darst. (Mouneyrat) 882.
Hexabromazobenzol, symmetrisches (von Pechmann u. Schmitz) 944.
Hexabromazoxylbenzol, symmetrisches (v. Pechmann u. Schmitz) 944.
Hexabromhydrazobenzol, symmetrisches (v. Pechmann u. Schmitz) 944.

- Hexabromkolatannin (Knox u. Prescott) 579.
 Hexachlorbenzol (Thomas) 1229.
 Hexachlordiketopentylen (Zincke u. Rohde) 607.
 Hexachlorketodihydrobenzol (Schaum) 1092.
 Hexachlorketopenten (Schaum) 1091. —
 Einw. v. Ammoniak (Zincke u. Rohde) 607.
 Hexahydrobenzanilid (Scharvin) 102.
 Hexahydrobenzol, Konst. (Kizner) 206. 666.
 Hexahydrobenzophenon, Oxime (Scharvin) 102.
 Hexahydrocuminsäure (Markownikoff) 731.
 Hexahydrodiäthylbenzylaminocarbonsäure (Einhorn) 1026; (Einhorn und Brantl) 1027.
 Hexahydrophthalid (Einhorn u. Brantl) 1028.
 Hexahydrophthalsäure (Einhorn u. Brantl) 1028.
 Hexahydropropiphenon, Oxime (Scharvin) 102.
 Hexahydrotoluyssäure (Sernow) 498; (Einhorn u. Brantl) 1028.
 Hexamethylen, Derivv. (Fortey) 1294.
 Hexamethylenglykoldiäthyläther, Synthese (Noyes) 18.
 Hexamethylentetramin, Konst. (Cohn) 36.
 Hexamethylparaleukanilin (Weinmann) 1029.
 Hexamethyltriamidobenzol (Pinnow und Wegner) 378.
 Hexan (Worstall) 927.
 Hexaphosphornitrilchlorid (Stokes) 14.
 Hexosen, Nitrierung (Will u. Lense) 442.
 Holländer (Schumacher) 967*.
 Holländerventil (Dietrich) 967*.
 Holz, Imprägnierung (Hasselman u. Sonnenmann) 1222*. — Spiritus (Simonsen) 808.
 Holzgummi, Nitrierung (Will u. Lense) 444.
 Holzin (Walter) 396.
 Holzmaserung auf Ölanstrich (Asen) 1287*.
 Holzschliff (Füllner) 967*.
 Holzteere, Unterscheidung (Holtz) 1068.
 Homatropin (Pinner) 679. — Darst. (Täuber) 813*.
 Homobrenzkatechindiacetat (Cousin) 1025.
 Homobrenzkatechindibenzat (Cousin) 1025.
 Homobrenzkatechinmonosulfonsäure (Cousin) 1026.
 Homocampfersaures Calcium, Wassergehalt (Bredt, Rubel u. Sears) 384.
 Homogenität (Viola) 627.
 Homokatechin, Derivv. (Cousin) 1023.
 Homophthalsäure (Graebe u. Trümpy) 842.
 Homoscopolamin (Luboldt) 1198.
 Homoveratrol (Cousin) 1025.
 Homoveratrolsulfonsäure (Cousin) 1026.
 Hopfen, Einfl. auf d. Mikroorganismen (Richardson) 994.
 Hornblende aus d. Siebengebirge (Busz) 1034.
 Hornblendebasalt (v. Kraatz-Koschlan) 409.
 Hornfels, phosphatischer (Kastle, Frazer u. Sullivan) 903.
 Hovit (Day) 16.
 Huminbildung, angebliche aus Zucker (v. Feilitzen u. Tollens) 36. 444.
 Huminsäure aus Zucker (v. Feilitzen und Tollens) 36. — stickstoffhaltige Verbb. (Sestini) 664.
 Hydramide (Delépine) 500. — Thermochemie (Delépine) 845.
 Hydrargyrol (Gautrelet) 519.
 Hydramin (de Coninck) 1019. — Best. (Hofmann u. Küspert) 479.
 Hydrazinhydrat, Methylierung (Harries u. Haga) 461.
 Hydrazinoessigsäure (Traube und Hoffa) 618; (W. Traube) 669.
 Hydrazinoessigsäureäthylester (Traube u. Hoffa) 618.
 Hydrazodimethylanilin (Noelting u. Fourniaux) 240.
 Hydrazoisobuttersäure (Gomberg) 658.
 Hydrazomethylchlorpurin (E. Fischer) 613.
 Hydrazone, Isomerie (Hantzsch u. v. Hornbostel) 339.
 Hydrazonaphtholsulfosäuren, Darst. (Ges. für chem. Ind.) 296*.
 Hydrazoxime, Einw. v. N₂O₄ (Poncio) 1029.
 Hydrazoxim, Oxydation (Poncio) 1029. 1055.
 Hydroäthoxyglauconinsäure (Doebner) 1193.
 Hydrobenzamid (Nef) 317.
 Hydrochinoncarbonat (Einhorn u. Lindenberg) 1023.
 Hydrochinone, thermische Unterz. (Valleur) 207. 451.
 Hydrochinonkohlenensäurehydrazid (Einhorn u. Lindenberg) 1023.
 Hydrochinonkohlenensäurepiperidid (Einhorn u. Lindenberg) 1023.
 Hydrochinonphthalein, Fluoreszenz (R. Meyer) 7.
 Hydrochinonsulfophthalein (Sobon) 1106.
 Hydrochinontetracarbonsäureester (v. Pechmann u. Wolmann) 44.
 Hydrochinontetracarbonsäuretetraäthylester (v. Pechmann u. Wolmann) 44.
 Hydrocinchonin (Hesse) 738.
 Hydrocinnamid (Delépine) 781. 989.
 Hydrocinchoninsulfonsäure (Hesse) 739.
 Hydrocotarnin, Darst. (Wolfenstein und Bandow) 540*.
 Hydrocotoin, Synthese (Pollak) 667.
 Hydrodicamphen, krystallisiertes (Étard u. Meker) 734.
 Hydrodiphtallactonsäure (Graebe u. Trümpy) 842.
 Hydrogensulfochromit (Schneider) 367.
 Hydrogensulfodichromit (Schneider) 367.
 Hydroglauconinsäure (Doebner) 1192.
 Hydrolyse (Platner) 431.
 Hydronaphtoglauconinsäure (Doebner) 1194.
 Hydronitritimidohexamindikobaltsalze (Werner) 773.
 Hydronitritimidooktamindikobaltsalze (Werner) 773.

- Hydrosulfatoimidooktamindikobaltsalze (Werner) 772.
 Hydrotheobromursäure (Em. Fischer und Frank) 41.
 Hydrotheobromursäureanhydrid (Em. Fischer u. Frank) 41.
 Hydrothymochinon, thermische Unterss. (Valeur) 207.
 Hydrotoluchinon, thermische Unterss. (Valeur) 207.
 Hydrotropidin (Willstätter) 115.
 Hydroxyanilinobuttersäureäthylester (Bischhoff) 245.
 Hydroxyanilinoisobuttersäureäthylester (Bischhoff) 246.
 Hydroxyanilinopropionsäureäthylester (Bischhoff) 246.
 Hydroxybenzoylamidosimmtsäure (Erlenmeyer jr. u. Halsey) 374.
 Hydroxycampholaktin (Schryver) 1171.
 Hydroxydiisobutylessigsäure (Bentley und Perkin jr.) 510.
 Hydroxyisobuttersäureäthylester (Schryver) 511.
 Hydroxylamin (Häslig) 48.
 Hydroxylamin, acetylierte Derivv. (Jones) 564. — Best. (Hofmann u. Küspert) 479.
 Hydroxylaminhypophosphit (Hofmann und Kohlschütter) 1261.
 Hydroxylaminniobat (Hofmann u. Kohlschütter) 1262.
 Hydroxylaminocampholaktin (Schryver) 1171.
 Hydroxylaminchlorhydrat (de Coninck) 1019.
 Hydroxylaminverbindungen, unorgan. (Hofmann u. Kohlschütter) 1260.
 Hydruinphosphorsäure (Fischer) 52.
 Hygienische Studien über Kupfer (Lehmann) 580.
 Hydrooskopizität (Busnikow) 492.
 Hylotrop-isomere Körperformen (Schaum) 823. 1090.
 Hyoscin (Pinner) 679.
 Hyoscyamin, Nachw. im Harne (Vreven) 225.
 Hyperborate (Melikoff u. Pissarjewsky) 1161. 1268.
 Hypertitanate (Melikoff u. Pissarjewsky) 1161. 1263.
 Hypexerose (Aufrecht) 134.
 Hypochlorite, elektrolytische Darst. (Vaubel) 1259.
 Hypoxanthin (Krüger u. Salomon) 626.
 Ichtioxin (Wehrmann) 132.
 Illipéaltg (Becker) 129.
 Imidchloride, Einw. v. Hydroxylamin (Ley) 721.
 Imidoharnsäure, Darst. aus Imidopseudoharns. (Boehringer & Söhne) 541*.
 Imidohexamindikobaltsalze (Werner) 773.
 Imidooktamindikobaltsalze (Werner) 772.
 Iminotriacetamin (Pauly) 1127.
 Indanon (Klobski u. v. Kostanecki) 1190.
 Indigo, Best. (Brylinski) 1041. — natürl. (Lang) 288. — Prüfung durch Permanganat (Grossmann) 477. — synthetischer (Lang) 288.
 Indigosynthese, Heumann'sche (Hentschel) 1031.
 Indikan, Best. im Harn (Amann) 152.
 Indolenine (Plancher) 464.
 Insektenpulver (Durrant) 132.
 Invertzucker, Best. d. W. (Thorne und Jeffers) 1002.
 Invertzuckerbestimmung (Bruhns) 151. — (Andrlik u. Hranicka) 275.
 Ionen, Farbe (Carrara u. Minozzi) 166.
 Ionenwirkung, physiologische (Loeb) 69.
 Ionenwirkungen, physiolog. (Loeb) 1239.
 Isarwasser, Selbstreinigung (Willemer) 397.
 Isationsäure, Kondensationen zu Cinchoninsäurederivv. (Pfitzinger) 102.
 Isoacetophoron (Bredt u. Rübel) 384.
 Isoäthylmethylnitramin (Umbgrove und Franchimont) 374.
 Isoaldoxime, intramolekulare Umlagerungen d. Äther (Neubauer u. Behrend) 200.
 Isoanethol (Orndorff, Terrasse u. Morton) 209.
 Isoamylcampheroxalat (Tingle) 1114.
 Isoamylidinitrohydrazobenzol (Michaelis) 98.
 Isoamylidenacetessigester (Knoevenagel) 1099.
 Isoamylidenbisacetessigester (Knoevenagel) 1099.
 Isoamylindol (Michaelis) 98.
 Isoamylindolcarbonsäure (Michaelis) 98.
 Isoamylinaphtol (Bodroux) 893.
 Isoamylphenylhydrazin (Michaelis) 98.
 Isoamyltrinitrohydrazobenzol (Michaelis) 98.
 Isobenzalptalid (Graebe u. Trümpp) 842.
 Isoborneole, synthetische (Bouchardat und Lafont) 893.
 Isobromphenylhydroxylaminmethylether (Bamberger) 1111.
 Isobuttersäureester (Wislicenus u. Kiese-wetter) 661.
 Isobutyläthyltricarbonsäureester (Bentley u. Perkin jr.) 509.
 Isobutylamin (Menschutkin) 702.
 Isobutylbenzaldehyd (Verley) 451.
 Isobutylbenzol (Verley) 451.
 Isobutylbenzylacetat (Verley) 451.
 Isobutylbenzylalkohol (Verley) 450.
 Isobutylbernsteinsäure (Bentley und Perkin jr.) 107. 508.
 Isobutylidinitrohydrazobenzol (Michaelis) 98.
 Isobutylessigsäure (Bentley u. Perkin jr.) 508.
 Isobutylhydroxycyanvaleriansäure (Bentley u. Perkin jr.) 509.
 Isobutylidenacetessigester (Knoevenagel) 1099.
 Isobutylidenessigester (Knoevenagel) 1099.

- Isobutylidenessigsäure (Knoevenagel) 1099.
 Isobutylindol (Michaelis) 98.
 Isobutylindolcarbonsäure (Michaelis) 98.
 Isobutyllävulinsäure (Bentley u. Perkin jr.) 107.
 Isobutyllävulinsäureäthylester (Bentley u. Perkin jr.) 509.
 Isobutylmethylhydroxyglutarsäure (Bentley u. Perkin jr.) 108. 509. — Lakton (Bentley u. Perkin jr.) 509.
 Isobutylmethylhydroxyglutarsäureäthylester (Bentley u. Perkin jr.) 108.
 Isobutylnaphtol (Bodroux) 893.
 Isobutylphenylglyoxylsäure (Verley) 451.
 Isobutylphenylhydrazin (Michaelis) 98.
 Isobutylschwefelsäures Baryt, Zers. (Biron) 885.
 Isobutylsuccinanil (Bentley und Perkin jr.) 509.
 Isobutylsuccinanilsäure (Bentley und Perkin jr.) 509.
 Isobutyltoluol (Verley) 450.
 Isobutyltrinitrohydrazobenzol (Michaelis) 98.
 Isobutyraldehyd, Glykol (Reik) 208.
 Isobutyraninophenol (Bischoff) 245.
 Isobutyrylcymol (Verley) 715.
 Isobutyrylsemicarbazid (Widman u. Cleve) 845.
 Isocampholsäure (Blanc) 1278.
 Isacetophoron (Bredt u. Rübel) 385.
 Isochinolin (Delépine) 1032.
 Isocholesterin (Darmstädter und Lifschütz) 603.
 Isocyansäureäthylester (Lemoult) 445.
 Isocyansäureester (Lemoult) 445.
 Isocyansäuremethylester (Lemoult) 445.
 Isodiäthylnitramin (Umbgrove u. Franchimont) 374.
 Isodibenzoylcinnamen (Japp und Tingle) 101.
 Isodibenzoylstilben (Japp u. Tingle) 101.
 Isoeugenol (Vaubel) 43.
 Isoheptennitril (Strassmann) 664.
 Isoheptensäure (Strassmann) 664.
 Isoimidine (Bistrzycki u. Fink) 1237.
 Isokreatinin (Thesen) 38.
 Isolaureonsäure (Perkin jr.) 106; (Blanc) 1055. 1279.
 Isolaureonsäure (Perkin jr.) 106; (Blanc) 1055. 1279.
 Isoliermasse für elektrotechnische Zwecke, Darst. (Magdolf) 1220*.
 Isomethyläthylnitramin (Umbgrove und Franchimont) 374.
 Isonitraminbenzoylaceton (H. Traube) 671.
 Isonitraminbenzylessigsäuredimethylester (Sielaß) 665.
 Isonitramine (Hantzsch u. Sauer) 241; (W. Traube) 669; (Hantzsch) 672.
 Isonitraminfettsäuren, Alkylierung (Sielaß) 665.
 Isonitraminisobuttersäure (Gomberg) 658. 659.
 Isonitrosamine (Hantzsch u. Sauer) 242.
 Isonitrosoacetessigsäure (W. Traube) 669.
 Isonitrosoaphtoxindol (Hinsberg u. Simcoff) 734.
 Isonitrosophenylhydroxylaminmethylether (Bamberger) 1111.
 Isophenylessigsäure (Buchner und Lingg) 839.
 Isopharonbibromid (Kerp u. Müller) 388.
 Isopren, Synthese u. Konst. (Euler) 241. 1032.
 Isopropylacetbuttersäureäthylester (Barbier u. Grignard) 497.
 Isopropylacetobernsteinsäureäthylester (Sprankling) 25.
 Isopropyläthylen (Auwers) 197.
 Isopropylamin (Menschutkin) 702.
 Isopropylbernsteinsäure (Sprankling) 25; (Auwers) 197. — Anhydrid (Crossley u. Perkin jr.) 506. — aus Amylen (Auwers u. Mayer) 199.
 Isopropylindol (Michaelis) 98.
 Isopropylindolcarbonsäure (Michaelis) 98.
 Isopropylisobutylacrylsäure (Bentley und Perkin jr.) 510.
 Isopropyldinitrohydrazobenzol (Michaelis) 98.
 Isopropyldiphenylmethan (Klages u. Alledorff) 1233.
 Isopropylnaphtol (Bodroux) 893.
 Isopropylphenyläthylenmilchsäure (Dain) 884.
 Isopropylphenylhydrazin (Michaelis) 98.
 Isopropylphenylketon (Reik) 208.
 Isopropyltrinitrohydrazobenzol (Michaelis) 98.
 Isorhamnetin (Perkin u. Pilgrim) 551.
 Isorosindon (O. Fischer u. Hepp) 719.
 Isorosindulin (Kehrmann) 1275.
 Isorosindulinchlorid (Kehrmann u. Helwig) 55; (Kehrmann u. Feder) 57.
 Isorosinduline (O. Fischer u. Hepp) 715.
 Isosafrol (Vaubel) 43.
 Isotherebenthen, Drehungsvermögen (Bethelot) 4.
 Isotriazoxol (Boeseken) 98.
 Isotrimethylglutakononil (Perkin u. Thorpe) 249.
 Isotrimethylglutakononilsäure (Perkin und Thorpe) 249.
 Isotrimethylglutakonsäure (Perkin und Thorpe) 249.
 Isotrimethylglutakonsäureanhydrid (Perkin u. Thorpe) 249.
 Isovaleraldehyd, Einw. v. Cyanessigsäure (Strassmann) 664.
 Isovaleriansäure (Dunstan u. Henry) 851.
 Itakonäthylestersäure (Anschütz u. Drugman) 28.
 Itaconmethylestersäure (Anschütz u. Drugman) 28.
 Itakonsäure (Anschütz u. Drugman) 28.

- Jod**, Auflösen in Ölen (Schmitt) 1062. — Best. in Salzwässern (Richards) 271. — Löslichkeit in W. (Dietze) 1094. — organ. gebundenes, im Harn (Vitali) 949. — reines, Darst. (Lean u. Whatmough) 551. 981. — Trennung u. Best. (Carnot) 529. 858. 904.
- Jodadditionsmethode** (Wijs) 1242. — Hübl'sche (Wijs) 1066.
- Jodalbumin** (Blum) 993.
- Jodalbumin** (Hofmeister) 120.
- Jodalkyle** (Verh. gg. die sogen. Phosphorigsäureester od. O-Phosphine (Michaelis u. Kaehne) 1286.
- Jodamidochinolin** (Claus u. Frobenius) 111.
- Jodantipyrin**, Krystallform (Zschimmer, Eppler u. Schimpff) 556.
- Jodanisaldehyd** (Seidel) 1018.
- Jodate**, elektrolytische Darst. (Vaubel) 1259.
- Jodbenzoesäuremethylester** (Reverdin) 328.
- Jodchinolinjodmethylester** (Claus u. Frobenius) 112.
- Jodderivate**, aromatische, Nitrierung (Reverdin) 327. 714.
- Jodessigäther** (Nef) 369.
- Jodessigsäure** (Nef) 369.
- Jodfette**, Darst. (Merk) 1253*. — Verh. im Organismus (Winternitz) 896.
- Jodhelicin** (Van Waveren) 512.
- Jodiniumverbindungen** (Willgerodt) 1229.
- Jodocrol** 134.
- Jodoform**, Darst. auf elektrolytischem Wege (Foerster u. Meves) 31.
- Jodoform**, Sterilisieren mit Paraformaldehyd (Chem. Fab. auf Aktien) 646*.
- Jodospong**in (Harnack) 894.
- Jodothyrim** (v. Cyon) 789; (Blum) 992.
- Jodozinnssäure** (Young) 89.
- Jodsalicylsäure**, Darst. (Van Waveren) 499.
- Jodstärke** (Harz) 1018.
- Jodtoluol** (Reverdin) 328.
- Jodtrimethylpiperidin** (Pauly u. Harries) 1125.
- Jodvasogenstreit** (v. Boltenstern; Aufrecht; Elsbach) 216; (Arnold) 133.
- Jodwasserstoffsäure**, Darst. (Vandenbergh) 917. — Umwandlungserscheinungen bei hoher Temperatur (Blanc) 886.
- Jodzähl**, Best. (Aschman) 533. 639.
- Johanniskäferlicht** (Muraoka u. Kasuya) 697.
- Kabucalli** (Dunstan u. Henry) 851.
- Kadmium**, elektrolytische Best. (Wallace u. Smith) 146; (Smith u. Wallace) 1064. — elektrolytische Trennung von Zink (Waller) 145; von Eisen (Stortenbecker) 961. — krystallisierte Carbonate, Darst. (de Schulten) 135. — Trennung vom Kupfer u. Arsen (Söderbaum) 348. — Verbh. (Canzoneri) 88.
- Kadmiumammonium**, schwefelsaures (Tröger u. Ewers) 658.
- Kadmiumhydroxyd**, Einw. auf schwefelsaures Ammon (Tröger u. Ewers) 658.
- Kadmiumpervanadat** (Scheuer) 983.
- Kältemaschine** (Künzel) 293*.
- Kältemaschinen** (Zellner) 646*. — Filter für das Schmieröl (Weißer) 298*. — Regelungsgefäß für die Sättigung und Reinigung d. Salzsole (Weißer) 293*. — selbstthätige Regelung der Temperatur (The Economical Refrigerating) 293*.
- Käse**, Bakterienflora (Henrici) 790. — Emmenthaler, Bakterien (Burri) 267; Reifung (v. Freudenreich u. Jensen) 73; (v. Freudenreich) 952. 1038. 1034. — schwarze Färbung (Marpmann) 748. — serbischer (Zega u. Panica) 854. — Prüfung (Devarda) 799.
- Käseprüfung** (Babcock u. Russel) 268.
- Käsereifung** (Johan-Olsen) 952.
- Käsereifungsprozess** (Babcock u. Russell) 268.
- Käsevergiftung** (Marpmann) 748.
- Kaffee** (Trillich u. Göckel) 639. — Fälschung (Wirtz) 1147; (de Nansouty) 1148. — Geheimmittel (Sendtner) 130. — künstl. Färbung (Morpurgo) 472. — Veränderungen beim Rösten (Hilger u. Jucknack) 1144.
- Kaffeegerbsäure**, Best. (Trillich u. Göckel) 639.
- Kaffeesurrogate** (Trillich u. Göckel) 639.
- Kaffernbier** (Rothenbach) 356.
- Kakaopräparate**, Best. von Zucker (de Koningh) 150.
- Kalander** für stark gefeuchtete Papiere (Pohl) 359*.
- Kali**, Best. (Diamant) 635.
- Kalidüngung** (Hollrung) 1246.
- Kaliumbromid**, Prüfung auf Jod (Wentzky) 752.
- Kaliumbromoplatinat** (Méker) 438.
- Kaliumchlorat**, Best. in Pastillen (Daclin) 139.
- Kaliumchlorbenzoat**, Bildungs- u. Verbrenn.-Wärme (Rivals) 173.
- Kaliumchromsulfochromit** (Schneider) 367.
- Kaliumdoppelcarbonat** (Reynolds) 1211.
- Kaliumferrat** (Moeser) 367.
- Kaliumhydroxyd**, Dielektrizitätskonstante (Dewar u. Fleming) 546.
- Kalium-Hydroxylaminhypophosphit** (Hofman u. Kohlshütter) 1261.
- Kaliummonofluorophosphat** (Weinland und Alfa) 600.
- Kaliummorin** (Perkin u. Wood) 851.
- Kaliumpervanadat** (Scheuer) 983.
- Kaliumplatinchlorid**, Dissociation in verd. Lsg. (Sonstadt) 709.
- Kaliumquercetin** (Perkin u. Wood) 851.
- Kaliumsalicylat**, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.

- Kaliumsulfodichromit (Schneider) 367.
 Kaliumtrinitrid (Dennis u. Benedikt) 878.
 Kalk, Best. (Fram) 796. — Best. in W. (Robin) 959. — hydraulischer, Erhärtungstheorie (Zulkowski) 806.
 Kalkhydrat, wasserhaltiges (Karcz) 434.
 Kalkstein (Petermann) 401.
 Kalomelektrode, Temperaturkoeffizienten (Gockel) 298.
 Kalorimeter (Zahn) 489.
 Kammerfilter (Mestel) 482*.
 Kammeröfen, kontinuierliche (Bock) 159*.
 Kandis (Wulff) 872*.
 Kandispotten (Tschernitschek) 360*.
 Kardamomarten (Niederstätt) 472.
 Kartoffelbacillenarten (Holz) 749.
 Kartoffelkrankheit, neue (Soraue) 1033.
 Kartoffeln, Zus. u. Ertrag (Pfeiffer, Franke, Lemmermann u. Schillbach) 402.
 Kartoffelstärke, Behandlung mit Chlor (Siemens & Halske) 872*.
 Katalyse (Platner) 431.
 Kautschukwaren (Weber) 1217. — Best. d. Mineralbestandteile (de Koningh) 417.
 Kautschukwaren, vulkanisierte, Analyse (Weber) 1076.
 Kehricht (Kratz) 128.
 Keimgut, Lüften auf d. Tenne (Brunner) 759*.
 Keimung, Einw. v. Formaldehyddampf (Stift) 895.
 Keramische Erzeugnisse, Bedrucken (Grundy u. Lingard) 486*.
 Ketobenzalanilinbenzoylessigester (Schiff) 1098.
 Ketochloride (Zincke) 1298.
 Ketocyklohexylentetracarbonsäureester (Beckh) 441.
 Ketocyklopententetracarbonsäureester (Beckh) 440.
 Ketolaktonsäure, und ihre Homologen (Sprankling) 24.
 Keton $C_{10}H_{16}O$ (Wallach und Laufer) 572. — neues cyclisches (Béhal) 441.
 Ketone, Acetbildung (Claisen) 1225. — aromatische, Darst. (Bouveault) 239; (Verley) 715. — aromatische fette, Bildung mittels Aluminiumchlorid (Boeseken) 1105. — aromatische, Reduktion durch Natrium u. Alkohol (Klages und Allendorff) 1232; bromierte (Kuncell und Scheven) 606. — d. Fettsäurereihe, Oxydation (Schwarz) 264. — elektrolytische Reduktion (Kauffmann) 1232. — neue cyclische (Béhal) 209. — Rk. (Lumière frères und Seyewetz) 714. — d. Tropingruppen (Willstätter) 113.
 Ketonsäure $C_8H_{14}O_3$ (Perkin jr.) 106. — merkwürdige Umwandlung (Erlenmeyer jr.) 379.
 Ketonsäureester, Einw. von Ferrichlorid (Morrell u. Crofts) 939.
 Ketonsäuren d. Reihe $C_8H_{18-15}O_3$, Einw. v. Anilin u. v. Phenylcarbid (Klobb) 1234.
 Ketoxympimelinsäureester (Wislicenus, Goldstein u. Münzesheimer) 1102.
 Ketophenylcarbinolacetessigester (Schiff) 1098.
 Ketophenylhomoparakonsäureester (Wislicenus u. Kiesewetter) 661.
 Ketosen, Nitrierung (Will u. Lenze) 442.
 Kette mit Kohlenelektroden, Theorie (Tommasi) 166.
 Kiefernaldämpfe, Erzeugung (Weichmann) 646*.
 Kieselsäure, Best. im W. (Jolles u. Neurath) 1064.
 Kiesvorkommen v. Kallwang (Canavali) 73.
 Kirschwasser, Beurteilung (Amthor und Zink) 279.
 Kläranlage (Hülsner u. Röhrig) 1181*.
 Klauenfett (Coste u. Parry) 786.
 Klebemasse für Pappdächer (Joecks) 1255*.
 Klebstoff aus ausgelangten Rübenschnitteln (Eichelbaum) 1288*.
 Knallgas (Gigli) 434.
 Knallzucker (Will u. Lenze) 443.
 Knochenfette, technische Analyse (Sunkoff u. Schestakoff) 864.
 Knochenmehl, Wrkg. (Meissl u. Raitmayr) 523.
 Knochenmehle, Best. d. Phosphors. (Böcher) 863.
 Knochenphosphate, Unterscheidung v. den Mineralphosphaten (Martinotti) 475.
 Knöllchenbakterien, Anpassungsfähigkeit (Nobbe u. Hiltner) 955.
 Kobalt, Atomgew. (Richards u. Baxter) 532. 1162. — elektrolytische Trennung von Zink (Waller) 145. — Nachw. neben Nickel (Jaworowsky) 144. — volumetrische Best. (Harris) 905.
 Kobaltammoniakverbindungen, komplexe (Werner, Beddow, Baselli u. Steiniger) 770.
 Kobaltantipyridindoppelsalicylat (Schuyten) 456.
 Kochsalzerlegung (Lorenz) 3.
 Körnerfutter, Darst. aus Abfällen (Horsky) 758*.
 Kognak d. Handels (Pinette) 157.
 Kohlehydrate, Einfl. auf den Stoffwechsel (Pugliese) 266. — in d. Eiweißverb. d. tierischen Organismus (Blumenthal) 997. — d. Gerstenstrohs (Cross, Bevan und Smith) 1178. — Nitrierung (Will und Lenze) 441.
 Kohlengase, Einw. von Schwefelsäure (Fritzsche) 18.
 Kohlenhydroxamsäure (Hantzsch u. Sauer) 242.
 Kohlenkalorimeter (Zahn) 489.
 Kohlenoxyd, Absorption durch das Blut (Gréchant) 67. — Best. (Dennis und Ed-

- gar) 141; (Gautier) 960. — Best. sehr kleiner Mengen in d. Luft (Potain und Drouin) 999. — Best. kleiner Mengen in d. Luft u. im Blute (de Saint-Martin) 1037. — Bestimmung in der Luft (Gautier) 961. 999. — Bildung im Blute (de Saint-Martin) 897. — chem. Best. in d. Luft (Nicloux) 904. — Darst. (Wade u. Panting) 826. 1095. — Dichte (Rayleigh) 431. — direkte Abspaltung und Umsetzung derselben mit W. (Engler und Grimm) 191.
- Kohlenoxydvergiftung (Rosenstein) 685.
- Kohlensäure, Best. (Dennis u. Edgar) 141; (Bleier) 956. — Best. in natürl. Wässern (Seyler) 220. — fl., Verunreinigungen (Lauge) 691. — im Harn (Girard) 1139. — Reduktion der Elektrolyse u. Photolyse (Bach) 605. — Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur (Lieben) 177. — reine, Gewinnung aus Gasgemischen (Thalwitzer) 483*.
- Kohlensäureanhydrid, Dichte (Rayleigh) 431.
- Kohlensäurequelle bei Sondra (Schnabel) 412.
- Kohlenstampfmaschine (Brinck u. Hübner) 1221*.
- Kohlenstoff, Atomgew. (Berthelot) 1013. — Best. in Eisen (Harbeck u. Lunge) 475. — Best. in Stahl (Auchy) 1064. — gleichzeitige Best. mit Stickstoff (Mörner) 792. — Verwandlung in Körpersubstanz (Atwater, Woods u. Benedikt) 468.
- Kohlenstoffatom, zweiwertiges (Nef) 181. 314. 368.
- Kohlenstoffdichlorid, Darst. (Mouneyrat) 883.
- Kohlenstoffketten, aliphatische (Menschutkin) 596.
- Kohlenstoffverbindungen, Beeinflussung d. Eigenschaften durch Seitenketten (Menschutkin) 700. 702. — Molekulargew. in Lsgg. (Speyers) 705.
- Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Blanc) 1056. — $C_{10}H_{18}$ (Reik) 208. — $C_{12}H_{20}$ (Michael und Bucher) 733. — $C_{20}H_{42}$ (Tolloczko) 105. — $C_{30}H_{62}$ (Lehmann) 889.
- Kohlenwasserstoffe, hochmolekulare, Zers. (Engler) 191. — schwere, Umwandlung (Comp. Internationale des Procédés) 539*.
- ungesättigte (Walther) 733.
- Koks, Schwefelgehalt (Simmersbach) 536*.
- Koksofen, liegender (Collin; Neinhaus) 486*.; (Aktiengesellsch. f. Kohlendestillation) 487*.
- Kolatannin (Knox u. Prescott) 577.
- Kolatanninanhydride (Knox u. Prescott) 579.
- Kondensation, Gesetz (Nef) 182.
- Kondensator (Jellinghaus) 1087*.
- Konglomerat von Transvaal, goldhaltiges (Becker) 1118.
- Konservenbüchsen (Wurzburg) 1220*.
- Konservierung (Drofsbach) 424*. — von Leichen (de Rechter) 424*.
- Konservierungsmittel, anorgan. (Filsinger) 853. — organ. (Hefelmann) 854.
- Konstante, Van't Hoff's, Prüfung in sehr verd. Lsgg. (Wildermann) 1159.
- Konstitution, chem. (Meyer) 978. — chem. Beziehungen zur Fluoreszenz (Meyer) 5.
- Koprosterin (Darmstädter u. Lifschitz) 603.
- Korke dicht schließend zu machen (Michaëlis) 591*.
- Korundführendes Gestein vom Yrgo-Gulch (Pirsson) 404.
- Krauseminzöl (Gerber) 121. — russisches (Schimmel & Co.) 891.
- Kreatininderivat, neues (Kramm) 37.
- Kreosotphosphorigsäureester, Darst. (Baldard) 811*.
- Kreosot, Zers. (Müller) 1218. 1249. — Zers. in d. Hitze (Müller) 1084. 1085.
- Kreosotester, aliphatische, Sulfoss. (Wendt u. Lehmann) 160*.
- Kreosotsorten, differentielle Rk. (Fonsses-Diacon) 908.
- Kresochinon (Biltris) 887.
- Kresolbenzoat (Peratoner u. Vitale) 1053.
- Kresolfluoran, Fluoreszenz (Meyer) 5.
- Kresolmethyläther (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
- Kresolphtalein, Fluoreszenz (Meyer) 5.
- Kresolsulphophtalein (Sohon) 1106.
- Kresooxylalldoxim (Hesse) 1104.
- Kresophenochinon (Biltris) 887.
- Kresotinsäure, Anilide (Noelting) 57.
- Kresylmethylketon (Verley) 715.
- Kritische Erscheinungen von Gemischen zweier Stoffe (Kuenen) 306.
- Kritischer Punkt, Anomalien (Kuenen) 300.
- Kryofin, Nachw. im Harne (Schreiber) 636.
- Kryolith (Henderson) 525.
- Kryoskopie (Reychler) 704.
- Krystallisation, fraktionierte (Soch) 915.
- Krystallisationsgeschwindigkeit (Küster) 979.
- Krystallographisch-optische Unters. zweier organ. Substanzen (Redlich) 556.
- Krystallpartikel, Verknüpfung (Goldschmidt) 77.
- Krystallwassertheorie (Salzer) 209. 937.
- Ktypeit (Lacroix) 1035.
- Kühlanlage (Stötzle) 646*.
- Kühler (Sudborough u. Feilmann) 425.
- Kulturpflanzen, Entw. (Meyer) 1240.
- Kunstkäse (Devarda) 799.
- Kunststeine, Darst. (Bohm u. Völkel) 694*.
- hohle (Küpper; Loewensohn) 694*.
- Kupfer, analysenreines (Westmoreland) 1081. — Best. (Jean) 859. — Best. in Ggw. v. anderen Elementen (Brearley) 348. — Best. in d. Vegetabilien (Vedrödi) 635; (Lehmann) 1151. — Einw. auf den

- tierischen Organismus (Baum u. Seeliger) 852. — elektrolytische Probe (Head) 1066. — elektrolytische Scheidung v. Ni, Co, Fe, Zn (Neumann) 415. 583. — elektrolytische Trennung von Ag, Hg und As (Revay) 414. 582. — hygienische Studien (Lehmann) 128. — Rk. v. Jaworowsky (Egeling) 272. — reines, Gewinnung (de Mayol de Lupé) 484*. — Trennung von Kadmium u. Arsen (Söderbaum) 348. — Überzug v. Carbonat (Lismann) 294*. — volumetrische Best. (Garrigues) 416. — Wrkg. auf d. Menschen (Lehmann) 580.
- Kupferacetat**, Darst. (Schmidt) 539*.
- Kupferaffination**, Verarbeitung d. Elektrolyten in amerikan. Kupferwerken (Ulke) 353.
- Kupfer-Barium-Ammoniumnitrit** (Przibylla) 308.
- Kupfer-Barium-Kaliumnitrit** (Przibylla) 308.
- Kupfer-Blei-Ammoniumnitrit** (Przibylla) 308.
- Kupfer-Calcium-Kaliumnitrit** (Przibylla) 308.
- Kupferlegierungen**, Überzug v. Carbonat (Lismann) 294*.
- Kupfermangan**, Gewinnung (Schwarz und Weishut) 966*.
- Kupferorthophosphat** (Colson) 1089.
- Kupferoxyd**, Reduktion mittels Methylalkohol (Andriik u. Hranická) 275.
- Kupferoxydul**, Best. (Caven u. Hill) 1001. — Best. durch Permanganatlag. (Caven u. Hill) 476. — Reduktion mit Methyl- oder Äthylalkohol (Bruhns) 151.
- Kupferpyrophosphat** (Colson) 1089.
- Kupfersalze**, Analyse (Sostegni) 580. — Einw. v. H_2S (Coppock) 87.
- Kupfer-Strontium-Ammoniumnitrit** (Przibylla) 308.
- Kupfer-Strontium-Kaliumnitrite** (Przibylla) 308.
- Kupfersulfat**, Best. des Eisens (Lamanna) 1150. — verunreinigtes (Geerligs) 709.
- Kupfersulfatlösung**, Einw. von Magnesium (Divers) 828.
- Kupferzeit**, Geräte u. Waffen, aus Ägypten u. Armenien (Berthelot) 88.
- Kuppelung v. Diazoverbb. mit Nitrophenolen** (Altschul) 723.
- Kwafs** (Kubarew u. Tereschtschenko) 644.
- Kynuren** (Claus u. Frobenius) 112.
- Lärbennadelöl** (Schimmel u. Co.) 256.
- Läuterbottich** (Rost) 758*.
- Lävalinacetal** (Harries) 449.
- Lävalinaldehyd** (Harries) 449.
- Lävalinaldehyddioxim** (Harries) 450.
- Lävalinmethylal** (Harries) 449.
- Lävalinsäure** (Fittig u. Schaak) 454; (Willicenus, Goldstein u. Münzesheimer) 1102.
- Lävulosean** (Will u. Lenze) 443.
- Lävulosantrinitrate** (Will u. Lenze) 443.
- Lävulose**, biolog. Darst. aus Mannit (Vincent u. Delachanal) 34.
- Laktimid**, Molekulargew. (Richardson und Adams) 712.
- Laktosehexanitrat** (Will u. Lenze) 443.
- Lanacylmarineblau** 3 B (Reverdin) 867.
- Lanafuchsin** SG u. SB (Reverdin) 867.
- Landwirtschaftlich wichtige Substanzen**, Analysen (Petermann) 401.
- Langbeinit** (Luedecke) 628.
- Lanthan** (Boudouard) 435. — Nachw. (Possetto) 634.
- Lanthanoxalochlorid** (Job) 496.
- Largin**, desinfizierende Kraft (Pezzoli) 902.
- Laterite** (Passarge) 408.
- Laugen**, Abdampfen (Schmidt) 1220*.
- Laurinsäure** (Auwers u. Betteridge) 199; (Dunstan u. Henry) 851.
- Laurionit**, künstl. Darst. (de Schulten) 90. 135.
- Lauronolsäure** (Schryver) 1170; (Collinson u. Perkin jr.) 1292.
- Lavendelöl** (Gerber) 121; (Schimmel u. Co.) 991.
- Lawsonit** aus Corsika und Neukaledonien (Lacroix) 1115.
- Leberthran**, Prüfung (Gawalowski) 1205.
- Lecanorsäure** (Hesse) 1308.
- Lecanorylerythrit** (Hesse) 1302.
- Lecithine** d. Zuckerrohres (Shorey) 768.
- Lecithingehalt** des Grawitz'schen Nierastrumen (Gatti) 685.
- Leder**, chromgares (Kast) 965.
- Ledersachen**, imitierte (Fuchs) 871*.
- Leffmann-Beam-Fläschchen**, Teilung (Scott-Smith u. Searle) 528.
- Legierung**, kohlenstoffhaltige, v. Fe, Mn u. Ni (Hadfield) 484*.
- Legierungen v. Ag, Pb u. Zn** (Rösel) 647. — Analyse (Garrigues) 416. — Entmischung (Neumann) 272.
- Leguminosenknöllchen** (Mazé) 517.
- Leim**, Einfl. auf d. Stoffwechsel (Pugliese) 266.
- Leimsorten**, Prüfung (Kissling) 1008.
- Leinöl** (Bach) 808.
- Leinölfirnis**, Oxydationsfähigkeit (Kissling) 1247.
- Leinölfirnisse** (Lippert) 287.
- Leitfähigkeit**, elektrische, von Kaliumpermanganatlagg. (Legrand) 1011. — elektrische, verdünnter Lagg. (Schaller) 976. — von Elektrolyten in organ. Lösung-
- Labfermente** (v. Freudenreich) 1201.
- Labile Formen** (Wald) 169.
- Laboratoriumsapparate**, neue (Vogtherr) 1; (Bremer) 1290.
- Laboratoriumsmittelungen** (Jervia) 426.
- Laboratoriumsanotisen** (Jervia) 956.
- Labwirkung** (Loercher) 263.
- Lacke** (Bottler) 645.
- Lackfirnis**, Darst. (Albrecht) 589*.

- mitteln (Dutoit und Friderich) 1258. — elektrolytische, gewisser in fl. NH₃ gel. Substanzen (Cady) 167. — von Legg. einiger Salze in Pyridin (v. Laszczynski und v. Gorski) 300. — thermische, der roten Dämpfe (Magnanini u. Magnini) 366. — v. wss. Legg. (Archibald) 823. — wss. Legg. v. zwei Elektrolyten ohne gemeinsames Ion, Berechnung (Mac Gregor u. Archibald) 547.
- Leitungswasser, Best. geringer Mengen Blei (Liebrich) 1151.
- Lepidinsäure (Besthorn u. Byvanck) 1130.
- Lepton, Inhaltskörper (Raciborski) 1305.
- Leuchteröle, Wrkg. des Paraffingehaltes (Kissling) 1219.
- Leuchtgas, Best. d. Schwefels (Longi) 630.
- Leukocyten, Biologie (Loewy u. Richter) 787.
- Leukofarbstoffe d. Anthracenreihe, stickstoffhaltige, Darst. (Farbenfabriken) 543*.
- Leukohexamethylignoblau (Liebermann u. Cybulski) 1135.
- Leukomonochloridimethylignoblau (Liebermann u. Cybulski) 1135.
- Lherzolit, Kontakterscheinungen (Lacroix) 404.
- Licarrhodol (Schimmel u. Co.) 991.
- Lichesterinsäure (Hesse) 1304.
- Licht, Einfl. auf d. chemische Substitution (Radziewanowski u. Schramm) 1019.
- Liebstocköl (Gerber) 121.
- Ligninstoffe (v. Feilitzen u. Tollens) 35.
- Lignonfarbstoffe (Liebermann u. Cybulski) 1134.
- Limonen (Schimmel u. Co.) 991.
- Limonit nach Breunerit (Döll) 77.
- Linalool (Erdmann) 992.
- Linkscarvon (Schimmel u. Co.) 991.
- Linkslimonen (Schimmel u. Co.) 991.
- Linkslinalool (Schimmel u. Co.) 991.
- Linoleumdeckmasse (Godfrey) 967*.
- Liquidambar styraciflua (Schimmel u. Co.) 991.
- Liquor Amyli volumetr. (Klar) 222.
- Lithium, Darst. (Guntz) 600. — in Schlempekohle (v. Lippmann) 354.
- Lithiumborat, Krystallform (Termier) 434.
- Lithiumpervanadat (Scheuer) 983.
- Lithiumtrinitrid (Dennis u. Benedict) 878.
- Löschpapier, Darst. (Wolf) 1222*.
- Löslichkeit (Goldschmidt u. Van Maarseveen) 654; (Brown) 706.
- Löslichkeitstheorie dreioniger Salze (Noyes u. Woodworth) 877.
- Lösung fester Substanzen in ihren Legg. (Noyes u. Whitney) 430.
- Lösungen, elektrolytische Zers. (Glaser) 975. — feste, v. Verbb. mit offener Kette (Bruni) 1010. — Hydrattheorie (Flavitzky) 651. — konzentrierte (Reynolds) 827. 1211. — Theorie (Pawlewski) 433; (Abegg) 913. — wss., v. zwei Salzen mit einem gleichnamigen Ion (Hoitsema) 304.
- Lösungstemperatur, kritische (Sigalas) 699.
- Lösungswärme (Goldschmidt u. Van Maarseveen) 654.
- Lötrohranalyse, Gipstafelmethode (Andrews) 475.
- Lötrohrproben, Glastafel (Goldschmidt) 137.
- Lophantus anisatus (Schimmel u. Co.) 991.
- Luft, Best. v. CO (Gautier) 999. — Best. sehr kleiner Mengen CO (Potain und Drouin) 999. — Best. von Spuren H₂S (Lehmann) 139. — Brechungsvermögen (Ramsay und Travers) 429. — flüssige, als Hilfsmittel d. Analyse (Dewar) 1036. — Verflüssigung (Dewar) 175.
- Luftanalysen, hygienische (Bleier) 956.
- Luftbad (Venable) 1049.
- Luftdruckregulator (Maye) 362.
- Luftthermometer (Murray) 161.
- Lupinen, Form u. Struktur (Dassonville) 65. — Verarbeitung für die Hefenfabrikation (Schowell) 591*.
- Lycorin (Morishima) 254.
- Lyxonssäure, Phenylhydrazid (Wohl u. List) 373.
- Lyxonssäurelaktone (Wohl u. List) 373.
- Lyxose (Wohl u. List) 373.
- Magenexstirpation, totale (Wroblewski) 346.
- Mageninhalt, Analyse (Hewes) 468. 803. — Nachw. freier Salzs. (Winkler) 348. — Wechselbeziehungen zwischen „Salzsäuredefizit“ und „kombinierter Salzs.“ (Ehrmann) 265.
- Magensaft, Best. (Cordier) 585. — normaler, Zus. (Schülle) 347.
- Magnetit v. Cassellette, Ursprung (Piolti) 405.
- Magnesium, Anw. in d. qualitativen Analyse (Hempel) 529.
- Magnesiumplatincyanür (Tammann) 302.
- Magnesiumsalze, basische (Tassilly) 179.
- Magneteisenerze, schwedische, Analyse (Wetzke) 144.
- Magnetit nach Eisenglimmer (Döll) 77.
- Maische, Entschalen (Pieper) 359*. — unverzuckerte, Gewinnung (Lapp) 591*.
- Malarin (Erdmann; Valentiner u. Schwarz) 856. 1062.
- Malfarben, wetterfeste (Schirm u. Lessing) 543*.
- Malonsäureäther, Rkk. gegenüber Alkylhaloiden (Nef) 188.
- Maltonweine, Stellung und Beurteilung (Schiller-Tietz) 283.
- Maltose (Pottévin) 1223.
- Maltoseoktonitrat (Will u. Lenze) 443.
- Malz (Dauer) 758*.
- Malzkakao (Abels) 1220*.
- Malzpepton (Thomas u. Warcollier) 1202.

- Malztrommel, pneumatische (Pieper) 590*.
Mandarinöl (Gildemeister u. Stephan) 513;
(Flatau u. Labbé) 1133.
Mangan, Best. (Kaeppel) 962. — Best. als
Sulfat u. als Oxyd (Gooch u. Austin)
1150. — beim Chloratprozeß niederge-
schlagenes, Oxydation (Gooch u. Austin)
1203. — kristallisierte Carbonate, Darst.
(de Schulten) 135. — Nachw. u. Best.
(Pichard) 753. — in Schlempekohle
(v. Lippmann) 354. — Trennung (Brear-
ley) 961; — v. Eisen durch Elektrolyse
(Kaeppel) 962.
Mangancarbide, Dissociation (Gin u. Le-
leux) 879.
Manganimolybdate (Rosenheim u. Itzig) 436.
Manganisalze (Rice) 828. 1095.
Manganspat, Darst. (de Schulten) 135.
Manganvanadat (Scheuer) 984.
Mannose (Van Ekenstein) 85.
Marscalcopavabalsam (Dieterich) 1205.
Margarine, Kennzeichnung (Soltsien) 1038.
— latente Färbung (Schrott-Fiechtl) 147;
(Bremer) 636. — Nachw. v. Sesamöl
(Soltsien) 224. 1069; d. Sesamöles (Neu-
feld) 906. — mit Sesamöl (Raumer) 148.
— Unters. (Kohlmann) 755; — auf Sesam-
ölgehalt (Soltsien) 224. 1069.
Margarinegesetz, Ausführung (Bremer) 636.
Markasit v. Pontpéan (Lacroix) 524. —
Zersetzungsprodd. (Lacroix) 1116.
Marmor, künstl. (Frey) 486*.
Marmorierung auf Ölanstrich (Asen) 1287*.
Mafsanalyse, Anw. normalen Natrium-
oxalats (Sörensen) 138.
Massenwirkungsgesetz (Kuriloff) 972.
Meerzwiebeln, Konservierung (Hammer-
schmidt) 646*.
Mehl, Best. d. Ergotins (Miller) 641. —
Nachw. v. Sägespänen (Le Roy) 1069.
Mehle, Fälschung (Abeille) 855. — Fein-
heitsbest. (Vedrödi) 805.
Melasse, Entzuckern durch Bariumhydr-
oxysulfid (Langen) 232*.
Melassebehälter, Entleerung (Wiedhan) 591*.
Melassen (Ling u. Baker) 963. — Polari-
sation (Diamant) 150.
Melitriose, Nitrierung (Will u. Lenze) 443.
Mellithsäurehexamethylester (v. Pechmann)
935.
Mennige, Analyse (Forestier) 798.
Menthen (Wallach u. Werner) 570.
Menthol, Konst. (Gerber) 122.
Mentholreihe, Isomerie (Wallach u. Werner)
570.
Menthomenthen, Oxydation (Tolloczko) 105.
Menthoxol 133.
Menthyläthylnitrosamin (Wallach u. Wer-
ner) 571.
Menthylamin (Wallach u. Werner) 571.
Menthylammoniumjodid (Wallach u. Wer-
ner) 571.
Menthylcarbamid (Wallach u. Werner) 571.
Menthylisobutylnitrosamin (Wallach und
Werner) 571.
Menthylmethylnitrosamin (Wallach und
Werner) 571.
Menthylphenylcarbamid (Wallach und
Werner) 571.
Menthylpropylnitrosamin (Wallach und
Werner) 571.
Merkurichlorid, Verteilung zwischen Toluol
u. W. (Brown) 915.
Mergel (Petermann) 401.
Merzerisation d. Baumwolle (Buntrock) 1045.
Mesaconäthylestersäure (Anschütz) 28.
Mesaconsäure (Anschütz u. Drugman) 28.
Mescalinchlorhydrat (Heffter) 741.
Mescalinchloraurat (Heffter) 741.
Mescalinchloroplatinat (Heffter) 741.
Mescalinjodhydrat (Heffter) 741.
Mesitylen (Radziewanowski u. Schramm)
1019; (Klages u. Allendorf) 1233.
Mesitylencarbonsäuremethylester (v. Pech-
mann) 934.
Mesitylensäures Calcium (Salzer) 937.
Mesitylensulfonsäureäthylamid (Schrein-
makers) 879.
Mesitylensulfonsäureamid (Schreinmakers)
878.
Mesitylensulfonsäuredimethylamid
(Schreinmakers) 879.
Mesitylensulfonsäuremethylenamid
(Schreinmakers) 879.
Mesitylenhydroxylamin (v. Pechmann und
Nold) 944.
Mesityloxyd (Harries u. Lehmann) 34. —
Einwirkung v. Na (Freer u. Lachmann)
203.
Mefsbüretten (Bleier) 593.
Mefspipette, neue (Bleier) 365.
Mefspipetten (Bleier) 593.
Metallcarbonyle, Refraktion (Nasini) 430.
Metalle, Darst. (Goldschmidt) 1183*. —
Gewinnung, durch elektrische Erhitzung
(Aschermann) 484*.
Metallgegenstände, Schutz d. Oberfläcbe
(Politzer) 589*.
Metallniederschläge, elektrolytische (Win-
teler) 584.
Metalloide, Darst. (Goldschmidt) 1183*.
Metallorganische Verbb. (Michaelis) 123.
Metalloxyde, Reduktion bei hohen Tempe-
raturen (Hitchcock) 880.
Metallphosphide (Granger) 1262.
Metallsalze, Elektrolyse (Arlt) 965*.
Metallstreifen, Überziehen (Preschlin) 1088*.
Metallbuch für Papiermaschinen (Heer-
brandt) 359*.
Metamerie, hylotropie (Schaum) 1092.
Metanethol (Orndorff, Terrasse u. Morton)
208.
Metastyrol, Drehungsvermögen (Berthelot) 5.
Metatherebenthen, Drehungsvermögen
(Berthelot) 5.
Metazinnssäure (Engel) 90.

- Meteoreisen v. Ballinoo (Cohen) 688. —
 v. Beaconsfield (Cohen) 413.
 Meteorite, neue australische (Ward) 629.
 — neuer Bestandteil (Weinschenk) 1120.
 Methantricarbonsäureäthylester (Bouveault)
 440.
 Methenylacetyldiphenylamidin (Zwingen-
 berger u. Walther) 1297.
 Methenyläthylidiphenylamidin (Zwingen-
 berger u. Walther) 1297.
 Methenylbenzoyldiphenylamidin (Zwingen-
 berger u. Walther) 1297.
 Methenylidiphenylamidin (Zwingenberger
 u. Walther) 1297.
 Methenylidiphenylhydrazidin (Zwingen-
 berger u. Walther) 1297.
 Methenyliditolylamidin (Zwingenberger und
 Walther) 1297.
 Methenylmethyldiphenylamidin (Zwingen-
 berger u. Walther) 1297.
 Methenylphenylamidoxim (Zwingenberger
 u. Walther) 1297.
 Methenylphenyltolylamidin (Zwingenberger
 u. Walther) 1298.
 Methenylphenyltolylamidine, isomere
 (Zwingenberger u. Walther) 1296.
 Methoxybenzalbrenzcatechinkohlensäure-
 hydrazid (Einhorn u. Lindenberg) 1022.
 Methoxybenzaldehydhydrazon (Bouveault)
 27.
 Methoxybromphenyläthylurethan (Ransom)
 1278.
 Methoxychinoliniummethylhydroxyd (Claus
 u. Howitz) 390.
 Methoxychinolinjodmethylat (Claus und
 Howitz) 390.
 Methoxyphenacylnitrophenetidin (Kunckell
 u. Johanssen) 606.
 Methoxyphenacylphenetidin (Kunckell u.
 Johanssen) 606.
 Methoxyphenyläthylurethan (Ransom) 1278.
 Methoxyphenylglyoxylsäure (Bouveault) 27.
 Methoxyphenyloxaminsäureester (Piutti u.
 Piccoli) 837.
 Methoxypropylen (Claisen) 1227.
 Methoxysulfobenzoëssäure (Moale) 1137.
 Methoxysulfofluoresceïn (Moale) 1107.
 Methylacetanilid (Pawlewski) 1108.
 Methylacetobernsteinsäureäthylester
 (Sprankling) 25.
 Methylacetopropionsäure (Sprankling) 25.
 Methylacetoxybenzalacetophenon (Feuer-
 stein u. v. Kostanecki) 1187.
 Methyladenin (Em. Fischer) 611.
 Methyläthoxyamalonensäureester (Wislicenus
 u. Münzesheimer) 928.
 Methyläthoxythiopurin (Em. Fischer) 833.
 Methyläthylbernsteinsäure, asymmetrische
 (Auwers u. Fritzweiler) 199.
 Methyläthylbernsteinsäuren, symmetrische
 (Auwers und Fritzweiler) 197; (Auwers)
 197.
 Methyläthylcarbinol (Tiszczenko) 91.
 Methyläthylketon, Fabrikation aus Woll-
 waschwässern (Buisine, A. u. P.) 558.
 Methyläthylinitramin (Umbgrove u. Fran-
 chimont) 373.
 Methyläthylinitramin, Isomere (Umbgrove
 u. Franchimont) 374.
 Methyläthylparabansäure (Andreasch) 614.
 Methyläthylphenylthiohydantoin (Andre-
 asch) 614.
 Methyläthylpiperidin (Ladenburg) 745.
 Methyläthylpropyläthylendiaminderivate,
 symmetrische (Van Rijn) 727.
 Methyläthylthiohydantoin (Andreasch) 614.
 Methyläthylthioparabansäure (Andreasch)
 614.
 Methylakrylsäureäthylester (Schryver) 511.
 Methylalkohol, Best. in Gemischen (Lam)
 690.
 Methylallantoïn (v. Loeben) 205.
 Methylalloxan (Em. Fischer u. Clemm) 325.
 Methylallylnikotamid (Pictet u. Süssdorff)
 678.
 Methylallylparabansäure (Andreasch) 614.
 Methylallylthioparabansäure (Andreasch)
 614.
 Methylamidoacetylaceton (Knoevenagel u.
 Ruschhaupt) 1280.
 Methylamidoakrylsäure (Müller und von
 Meyer) 448.
 Methylamidobenzylbenzoëssäure (Limpricht)
 505.
 Methylamidooxylepidin (Besthorn und By-
 vanck) 1130.
 Methylamin (Demoussy) 514.
 Methylaminchlorhydrat (de Coninck) 1019.
 Methylaminochlorpurin (Em. Fischer) 612.
 Methylaminodichlorpurin (Em. Fischer) 611.
 Methylaminodioxypurin (Em. Fischer) 612.
 Methylaminooxychlorpurin (Em. Fischer)
 611.
 Methylaminooxypurin (Em. Fischer) 932.
 Methylanhaloninchlorhydrat (Heffter) 741.
 Methylanhaloninchloroplatinat (Heffter) 741.
 Methylanhaloninjodhydrat (Heffter) 741.
 Methylanilin (Bischoff) 333. — Bildung
 (Cohen u. Calvert) 563. 1028. — Einw.
 v. Chlorstickstoff (Hentsche) 13. —
 salzsaures (Scholl u. Escales) 333.
 Methylaposafranin (Kehrmann u. Wetter)
 1271.
 Methylazimidocarbonilid (Pinnow u. Koch)
 50.
 Methylazimidodimethylanilin (Pinnow und
 Koch) 50.
 Methylazimidonitrophenylmethylnitrosamin
 (Pinnow u. Koch) 51.
 Methylazimidophenylharnstoff (Pinnow und
 Koch) 50.
 Methylazimidophenylmethylnitrosamin
 (Pinnow u. Koch) 51.
 Methylazimidosulfocarbonilid (Pinnow und
 Koch) 50.
 Methylbenzanilid (Pinnow u. Koch) 51.

- Methylbenzmitranilid (Pinnow u. Koch) 51.
 Methylbenzulfanilid (Pinnow u. Koch) 51.
 Methylbenzoxazol (v. Niementowski) 382.
 Methylbenzoylpropionsäure (Klobb) 1235.
 Methylbenzylbenzoësäure (Limpricht) 504.
 Methylbetorcinolcarbonsäure (Hesse) 1137.
 Methylbiuret (Em. Fischer u. Franck) 41.
 Methylbrenzschleimsäure, Umwandlung in Aldehydbrenzschleims. u. Dehydrobrenzschleims. (Hill u. Sawyer) 933.
 Methylcampherexalat (Tingle) 1113.
 Methylcampherexalatphenylhydrazon (Tingle) 1114.
 Methylchavicol (Orndorff, Terrasse und Morton) 208.
 Methylchinolin (Delépine) 989.
 Methylchinolinsäure (Besthorn und Byvanck) 1130.
 Methylchinolon (Claus u. Imhoff) 737. — (O. Fischer) 1123.
 Methylchlornitrobutanol (Shaw) 439.
 Methylchlornitrosophenmorpholin (Stoermer u. Franke) 1129.
 Methylchlorphenmorpholin (Stoermer und Franke) 1129.
 Methylchlorphthalazin (Gabriel u. Eschenbach) 337.
 Methylcinchoninsäure (Pfitzinger) 103.
 Methylconiin (Mugdan) 253.
 Methylcyanursäure (Em. Fischer u. Frank) 41.
 Methylcyklohexanon (Béhal) 441.
 Methylcyklopentenonoxim (Bouveault) 327.
 Methyläthyläthylen (Saytzeff jr.) 557.
 Methylaminopurin (Em. Fischer) 613.
 Methylchlorpurin (Em. Fischer) 832.
 Methylmethylpyrrolidylammoniumjodid (Euler) 247.
 Methylmonochloracetyltratarate, Drehung (Frankland u. Turnbull) 698. 977.
 Methylendioxytriazin (Ostrogovich) 95.
 Methylphenylphenyldihydrotriazin (Noelting u. Wegelin) 60.
 Methylthiopurin (Em. Fischer) 833.
 Methyldivinyl (Euler) 248.
 Methylen (Nef) 314.
 Methylen, Chemie (Nef) 181. 368.
 Methylenäther (Reik) 208.
 Methylenblau, Fluoreszenz (R. Meyer) 11.
 Methylendianhydroamidobenzylalkohol (Löb) 987.
 Methylendigallussäuren (Möhlau u. Kahl) 715.
 Methylendiisonitramin (W. Traube; H. Traube) 670.
 Methylendiisonitramindimethylester (H. Traube) 671.
 Methylendiisonitrosamindimethylester (H. Traube) 671.
 Methylendijodid, Eigenschaften (Madan) 1291.
 Methylendikresotinsäure (Kahl) 616.
 Methylendinaphtoresorcin (Kahl) 615.
 Methylendiphenyldiketotetrahydroglyoxalin (v. Pechmann) 92.
 Methylendiphenyloxyd (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
 Methylendipyrrogallol (Kahl) 614.
 Methylendisalicylsäure (Kahl) 618.
 Methylendisulfosäure (Oechsner de Coninck) 886.
 Methylenglucoheptonensäure (Weber u. Tollens) 560.
 Methylenguanjakol (Bouveault) 44.
 Methylenhexahydrobenzol (Einhorn) 1027.
 Methylenkondensationen (Nef) 183.
 Methylenlignonblau (Liebermann u. Cybalski) 1135.
 Methylenmalonsäureäthylester (Haworth u. Perkin jr.) 829.
 Methylenpiperazin (Ladenburg und Herr) 339.
 Methylenproblem (Nef) 185.
 Methylenhammonsäurelaktone (Weber und Tollens) 560.
 Methylenrhodanat (Oechsner de Coninck) 886.
 Methylenasaccharin (Weber u. Tollens) 560.
 Methylenweinsäure (Weber u. Tollens) 560.
 Methyleugenol (Gildemeister u. Stephan) 513.
 Methylfurazancarbonsäure (Erbstein) 1103.
 Methylglucosid (Will u. Lenze) 443.
 Methylglutarsäure (Crossley u. Perkin jr.) 507.
 Methylglycerate, Drehungsvermögen (Frankland u. Patterson) 698. 977.
 Methylglyoxal (Pinkus) 460.
 Methylglyoxalbenzoylosazon (Pinkus) 460.
 Methylglyoxalphenylosazon (Pinkus) 460.
 Methylglyoximcarbonsäureamid (Erbstein) 1103.
 Methylglyoximcarbonsäureester, Verh. z. Ammoniak (Erbstein) 1102.
 Methylguanin (Em. Fischer) 932.
 Methylharnsäure (v. Loeben) 205; (Em. Fischer u. Clemm) 325.
 Methylhexanon, neue Verbb. (Wallach Böcker u. Tams) 574.
 Methylhexanonsulfonal (Wallach u. Borsche) 838.
 Methylhexyldicarboxäthylcyclohexanon (Knoevenagel) 1099.
 Methylhydrazinchlorpurin (Em. Fischer) 613.
 Methylhypoxanthin (Em. Fischer) 612.
 Methylisobutyldicarboxäthylcyclohexanon (Knoevenagel) 1099.
 Methylisobutyliketoximsulfonsäure (Kerz Müller) 388.
 Methylisodialursäure (v. Loeben) 205.
 Methylisindol (Gabriel u. Eschenbach) 337.
 Methylisonitraminbuttersäure (Sielaff) 665.
 Methylisonitraminessigsäure (Sielaff) 665.
 Methylisonitraminessigsäureamid (Sielaff) 665.

- Methyisonitraminpropionsäure (Sielaff) 665.
 Methylisopropylbenzaldehyd (Verley) 715.
 Methylisopropylbuttersäure (Crossley und Perkin jr.) 506.
 Methylisopropylketonphenylhydrazon (Plaucher) 464.
 Methylisopropoxyessigsäure (Pomeranz) 202.
 Methyljodphtalazin (Gabriel u. Eschenbach) 337.
 Methylketolaktensäure (Sprankling) 25.
 Methylmannosid (Will u. Lenze) 443.
 Methylmesitylcarbinol (Klages u. Allendorff) 1234.
 Methylmethylaminochlorpurin (Em. Fischer) 618. 933.
 Methylmethylcarbäthoxyhydroxylamin (Jones) 567.
 Methylmethylpyrrolidin (Hielscher) 713.
 Methylmethylpyrrolin (Hielscher) 713.
 Methylmethylthiopurin (Em. Fischer) 832.
 Methylmorphimethin (Vongerichten) 464.
 Methylmorphol, Oxydation (Vongerichten) 465.
 Methylnaphtochinolon (Claus u. Bessler) 736.
 Methylnaphtomorpholin (Stoermer und Franke) 1129.
 Methylnikotamid (Pictet und Sussdorff) 677.
 Methylnikotamidjodmethylat (Pictet u. Sussdorff) 677.
 Methylnitrobutanol (Shaw) 439.
 Methylnitrobutylacetat (Shaw) 439.
 Methylnitrobutylnitrat (Shaw) 439.
 Methylnitrochlorpropan (Shaw) 439.
 Methylnitromethylolbutanol (Shaw) 439.
 Methylnitropentanol (Shaw) 439.
 Methylnitropropan (Shaw) 439.
 Methylolhexahydrobenzoesäure (Einhorn u. Brantl) 1028.
 Methylorcinolcarbonsäure (Hesse) 1137.
 Methylxybenzalacetophenon (Feuerstein u. v. Kostanecki) 1187.
 Methyloxybenzalacetophenon (Feuerstein u. v. Kostanecki) 1187.
 Methyloxyindol (Reissert u. Scherk) 836.
 Methyloxypurin (Em. Fischer) 832.
 Methyloxythiopurin (Em. Fischer) 833.
 Methylparabansaurer Methylharnstoff (Em. Fischer u. Frank) 40.
 Methylpellotinchlormethylat (Heffter) 741.
 Methylpellotinjodmethylat (Heffter) 741.
 Methylpentanon-sulfonal (Wallach und Borsche) 838.
 Methylphenacylidenflaven (Feuerstein und v. Kostanecki) 1187.
 Methylphenmorpholin (Stoermer u. Franke) 1128.
 Methylphenmorpholon (Bischoff) 245.
 Methylphenyläthylenmilchsäure (Daïn) 674.
 — Synthese (Daïn) 668.
 Methylphenylamidorosindon (O. Fischer u. Hepp) 720.
 Methylphenylcarbinol (Klages u. Allendorff) 1233.
 Methylphenylcyclohexanon (Knoevenagel u. Ruschhaupt) 1230.
 Methylphenyldihydropyridazin (Harries) 450.
 Methylphenyldiperidylphosphoniumjodid (Michaelis u. Schlüter) 1285.
 Methylphenylditetrahydrochinolinphosphoniumjodid (Michaelis u. Schlüter) 1285.
 Methylphenylhydrazin (Hälsig) 47; (de Coninck) 1019.
 Methylphenylisorosindulinjodid (O. Fischer u. Hepp) 720.
 Methylphenylketon, Halogenderivv. (Collet) 46.
 Methylphenyloxypyrrrodiazolcarbonsäure (Pouzio) 1030.
 Methylphenylparabansäure (Andreasch) 614.
 Methylphenylphosphinsäure (Michaelis und Schlüter) 1285.
 Methylphenylpropen (Reik) 208.
 Methylphenylpyrrodiazolonoxyd (Millose-vich) 238.
 Methylphenylthioparabansäure (Andreasch) 614.
 Methylphosphinsäure (Michaelis u. Kaehne) 1286.
 Methylphosphinsäurechlorphenylester (Michaelis u. Kaehne) 1286.
 Methylphosphinsäurekresylester (Michaelis u. Kaehne) 1286.
 Methylphosphinsäurephenolester (Michaelis u. Kaehne) 1286.
 Methylphosphinsäurepseudocumylester (Michaelis u. Kaehne) 1286.
 Methylphosphorsäureester (Cavalier) 1094.
 Methylphtalazin (Gabriel u. Eschenbach) 338. — Kondensationsprodd. (Gabriel u. Eschenbach) 339.
 Methylphtalazinjodmethylat (Gabriel und Eschenbach) 338.
 Methylphtalazon (Gabriel u. Eschenbach) 337 u. 338.
 Methylpipecolin (Ladenburg) 745; (Lipp) 1124.
 Methylpipecolylalkin (Ladenburg) 743.
 Methylpropylbenzaldehyd (Bouveault) 42.
 Methylpropylbenzaldehydphenylimid (Bouveault) 42.
 Methylpropylbenzylalkohol (Bouveault) 42.
 Methylpropylketon, Einw. v. Natrium (Freer u. Lachman) 202.
 Methylpropylketonphenylhydrazon (Plaucher) 464.
 Methylpseudocumylcarbinol (Klages und Allendorff) 1233.
 Methylpseudoharnsäure (Em. Fischer und Clemm) 325.

- Methylpyrazolsulfosäure, Krystallform (Zschimmer, Eppler u. Schimpff) 556.
Methylpyridon (O. Fischer) 1127.
Methylpyromucylchlorid (Hill u. Sawyer) 938.
Methylpyrotartrimid (Kling) 823.
Methylpyrrol (Harries) 449.
Methylpyrrolidin (Fenner u. Tafel) 1228.
— Carbons. (Willstätter) 115.
Methylpyrrolin (Hielscher) 718.
Methylrhodanat (Oechsner de Coninck) 886.
Methylsalicylat (Adrian) 1295.
Methylscopolin (Luboldt) 1196.
Methylscopolinmethyllammoniumjodid (Luboldt) 1197.
Methylsulfobenzoessäure (Sohn) 1105.
Methylsulfosäure (Oechsner de Coninck) 886.
Methyltartrat, optische Drehung (Rodger u. Brame) 930.
Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure (Gnedin) 711.
Methyltetrahydrochinolinphosphoniumjodid (Michaelis u. Grossheim) 1284.
Methyltetrahydroptalazin (Gabriel und Eschenbach) 888.
Methylthioamidohydantoin (Traube und Hoffa) 619.
Methylthiochlorpurin (Em. Fischer) 832.
Methylthiopurin (Em. Fischer) 832.
Methyltolylidipiperidinphosphoniumjodid (Michaelis u. Freundlich) 1285.
Methyltrichlorphenoxyposphoniumjodid (Michaelis u. Kaehne) 1286.
Methyltrichlorpurin (Em. Fischer) 833.
Methyltrikresoxyposphoniumjodid (Michaelis u. Kaehne) 1286.
Methyltriphenoxyposphoniumjodid (Michaelis u. Kaehne) 1286.
Methyltrithiopurin (Em. Fischer) 834.
Methyluracilcarbonsäureäthylester (Müller u. v. Meyer) 447.
Methyluramid (Em. Fischer u. Clemm) 325.
Methylurazol (Cuneo) 89.
Methylvanillin (Bouveault) 27. — Hydrazon (Bouveault) 27.
Methylzimmtsäure, neue Darstellungsweise (Dain) 674.
Milch, Analyse (Delen) 638. — Best. des Caseins (Denigès) 351. — Best. d. Milchsuckers (Wortmann) 478. — Best. der Verdünnung (Villiers u. Bertault) 1151. — Beurteilung der Frische, mittels Indigolsg. (Vaudin) 850. — Erstarrungspunkt (Winter) 399. — Fälschung mit Zuckerw. (Robin) 130. — gefälschte (Ohly) 854. — Konservierung durch Gefrieren (Casse) 399. — Nachw. von Farbstoffzusätzen (Froidevaux) 1068. — Nachweis von Orlean (Leys) 962. — Nachw. v. Salpeters. (Fritzmann) 218. — nicht organisierte Fermente (Babcock u. Russell) 268. — Pasteurisieren (Pfeiff) 359*. — sterilisierte, Gerinnungsfähigkeit (v. Freudenreich) 1201. — Unterscheidung v. gekochter u. ungekochter (Leffmann) 1067. — Unten (Villiers u. Bertault) 1243. — verdünnte, Best. d. Fettgehaltes (Froidevaux) 225. — Verkäsen (Vieth) 952. — verschiedener Säugetiere, Zus. (Pröschner) 345. — von (Dornig) 630. — d. Ziege während einer Laktation (Hucho) 471. — Zus. (Richmond) 1072.
Milchkonservator (Leys) 142.
Milchnahrung beim Erwachsenen (Rabner) 345.
Milchpräservativ, neues (Stokes) 399.
Milchprodukte, Zus. (Richmond) 1072.
Milchprüfer (Kühn) 957.
Milchsäurefermente, Nährboden (Jensen) 900.
Milchsäuregärung d. Zuckerarten durch d. Colibacillus d. Säuglinge (Péré) 518.
Milchskala, verbesserte (Richmond) 527.
Milchsomatoxe 134; (Brestowski) 216.
Milchsorten, konzentrierte, Best. d. Fettgehaltes (Froidevaux) 225.
Milchsterilisierapparate (Jara) 1220*.
Milchverfälschungsmittel (Stokes) 400.
Milchzucker, Best. (Riegler) 800. — Best. in der Milch (Wortmann) 478. — Oxonitrat (Will u. Lenze) 443. — Prüfung (Beuthner) 273.
Milzbrandsporen, Desinfektion durch Phenol (Römer) 995.
Mikroben, pathogene, Einw. v. Jod (Podgorny) 395.
Mikroorganismen, Einfl. des Hopfens (Richardson) 994. — d. Leguminosenknöllchen (Mazé) 517. — umgeschlagener Weine (Bordas, Joulin und v. Rakowski) 1142.
Mikrostruktur d. Stahls (Sanvèr) 1212.
Minerale der Umgegend von Schläining (Schmidt) 525.
Mineralfarben aus Zinkoxyd und einem anderen Metalloxyd (Hampe) 1288*.
Mineralien, Einw. v. Chlorschwefel (Smith) 1115. — neue, aus d. mittleren Schwarzwalde (Sauer) 136. — trikline, Best. durch Ätzfigg. (Walker) 1114.
Mineralmaschinenfett, Wertbest. (Kissling) 481.
Mineralöle, hochsiedende, Zers. (Engler u. Jeszioranski) 191. — schwere, Zersetzungsöle d. Destillation (Engler u. Schneider) 191.
Mineralogische Notizen aus Atacama (Dapasky) 526.
Mineralphosphate (Schreiber) 400.
Mineralaschmieröle, Best. d. Flammpunktes (Treumann) 153.
Mineralwasser der Quelle „Maris“ in Plongeon (Rust) 1119. — v. S-Omobos (Carrara) 411.

- Mineralwasserquelle v. Wippenbach (Günther) 410.
- Mineralwasser, Beurteilung (Amthor und Zink) 279.
- Moireglanz auf Geweben, Darst. (Dosne) 870*.
- Molekularassociation, Einfl. auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes und den osmotischen Druck (Crompton) 81.
- Molekulargewicht, Best. (Orndorff u. Carrell) 705.
- Molekulargewichte fester Stoffe (Traube) 597. — d. Gase, Best. (D. Berthelot) 1012.
- Molekulargewichtsbestimmung (Landsberger) 820. — fester Körper (Fock) 1013. — einiger Salze (Lespieau) 234.
- Molekularvolum d. Fl. (Nasini) 433.
- Molybdän, Darst. (Guichard) 90. — jodometrische Best. (Euler) 349.
- Molybdänsäureanhydrid, Reduktion (Guichard) 90.
- Molybdänsäure Salze, Darst. (Ohly) 436.
- Monarda fistulosa, ätherisches Öl (Gerber) 123.
- Monazitsand v. Nordkarolina (Boudouard) 435.
- Monazitsande, Anreicherung des Thoroxygehaltes (Buddéus, Preulsner, Itzig und Oppenheimer) 485*.
- Morphenolmethyläther (Vongerichten) 464.
- Morphin, Ammoniumbasen (Vongerichten) 118. — Best. der Tinctura Opii crocata (Dietze) 532. — stickstofffreie Spaltungsprodd. (Vongerichten) 464.
- Morpholinderivate (Stoermer und Franke) 1128.
- Morpholine, Darst. aus Dioxäthylaminen (Knorr) 813*.
- Morpholmonomethyläther (Vongerichten) 464.
- Moselweine (Schnell) 283.
- Mucin, echtes, welches v. einem pathogenen Bacillus fluorescens hervorgebracht wird (Lepierre) 900.
- Murexidreaktion (Vitali) 665. 1051.
- Muskelarbeit, Einw. auf den Blutdruck (Tangl u. Zuntz) 896.
- Muttermilch, künstl., Best. d. Fettgehaltes (Froideveaux) 225.
- Myricetin (Perkin u. Wood) 1300.
- Myristinsäure (Darmstätter u. Lifschütz) 603.
- Nachschwaden, Wrkg. (Haldane) 1139. 1239.
- Nährpräparat aus Casein u. Fett (Liebrecht) 590*.
- Nährstoffe, wärme- und kräftezeugendes Vermögen (Chauveau) 467. — Wert für d. Muskelarbeit (Zuntz u. Heyneman) 264.
- Nahrung, Verteilung (Krummacher) 467.
- Nahrungsmittel, mikroskopische Unters. (Hebebrand) 138. — Sterilisierung (Soc. anonyme etc.) 590*.
- Nahrungsmittelanalyse, Umgestaltung (Schulze) 754.
- Naphtalin, Gewinnung v. Homologen aus Erdöl (Tammann) 812*. — Oxydation mittels Permanganat (Procházka) 342; (Tscherniac) 620. — Thiosulfonsä. (Troeger u. Grothe) 392.
- Naphtalindiazoniumhydrat (Hantzsch) 891.
- Naphtalindisulfosäuren, Diazo- u. Polyazosalze, Darst. (Fabr. de Produit Chim.) 228*.
- Naphtaphenazonium (Kehrmann) 1274.
- Naphtaquellen von Temir-Chan-Schura (Stahl) 629.
- Naphtensäure Salze (Charitschkow) 1191.
- Naphtil (Auwers u. Fritzsche) 199.
- Naphtilsäure (Auwers u. Fritzsche) 198. 199.
- Naphtindol (Hinsberg u. Simcoff) 734.
- Naphtindolderivate (Hinsberg u. Simcoff) 733.
- Naphtindolsulfosäure (Hinsberg u. Simcoff) 734.
- Naphtindophenazin (Hinsberg u. Simcoff) 734.
- Naphtisatin (Hinsberg u. Simcoff) 734.
- Naphtochinolin (Claus und Bessler) 735; (Claus u. Imhoff) 736.
- Naphtochinolinbichromatmethylat (Claus u. Imhoff) 737.
- Naphtochinolinbromäthylat (Claus u. Bessler) 735.
- Naphtochinolinchlorbenzylat (Claus u. Bessler) 735.
- Naphtochinolinchlorformethylat (Claus u. Bessler) 735; (Claus u. Imhoff) 737.
- Naphtochinolinindichromatäthylat (Claus u. Bessler) 735.
- Naphtochinolinindichromatbenzylat (Claus u. Bessler) 735.
- Naphtochinoline, Strukturbeziehungen (Claus) 738.
- Naphtochinolinjodäthylat (Claus u. Bessler) 735.
- Naphtochinolinjodmethylat (Claus u. Bessler) 735; (Claus u. Imhoff) 737.
- Naphtochinolininsulfatmethylat (Claus u. Imhoff) 737.
- Naphtochinolininsulfonamid (Claus u. Imhoff) 737.
- Naphtochinolininsulfonchlorid (Claus u. Imhoff) 737.
- Naphtochinolininsulfonsäure (Claus und Imhoff) 737.
- Naphtochinolininsulfonsäuremethylester (Claus u. Imhoff) 737.
- Naphtochinonoxim (Valeur) 1232.
- Naphtodioxindol (Hinsberg u. Simcoff) 734.
- Naphtoflavin (v. Kostanecki) 1189.
- Naphtofluoran, Fluoreszenz (R. Meyer) 6.
- Naphtofuran (Hesse) 1104.
- Naphtoglaucosinsäure (Doebner) 1194.
- Naphtol, Ester, Einw. v. Chlor (Curatolo) 935. — Gleichgew. mit Pikrins. (Kuri-

- loff) 306. — zum Nachw. freier Salzs. (Winkler) 348. — Nachw. von α - in β - (Dubosc) 800.
- Naphtolazobromphenylbenzimidazol (v. Niementowski) 727.
- Naphtolazotolylbenzimidazol (v. Niementowski) 727.
- Naphtolconicinurethan (Cazeneuve u. Moreau) 619.
- Naphtolfarbstoff (Lipinsky) 1231.
- Naphtophenosafranin (Schaposchnikoff) 723; (Kehrmann) 1275.
- Naphtolphtalein, Fluoreszenz (B. Meyer) 6.
- Naphtolpiperazindiurethan (Cazeneuve und Moreau) 385.
- Naphtoläther (Bodroux) 893.
- Naphtolpiperidinurethan (Cazeneuve und Moreau) 257.
- Naphtoresorcin (Metzner) 196.
- Naphtoxol 133.
- Naphtylamin, Chlor- u. Bromderiv. (Claus u. Jäck) 576.
- Naphtylaminderivate u. Tetrasoverbb. von Paradiaminen zum Färben (Frank) 231*.
- Naphtylcarbamid (Young u. Clark) 342.
- Naphtylglykokoll (Hinsberg und Simcoff) 733.
- Naphtylsemicarbazid (Young u. Stockwell) 945.
- Naphtylsulfonpropylensulfid (Troeger und Hornung) 392.
- Naphtylsulfonpropylenthio glykol (Troeger u. Hornung) 392.
- Naphtylsulfonpropylenthio glykolamyläther (Troeger u. Hornung) 392.
- Natrium, Anw. in d. qualitativen Analyse (Hempel) 529. — maßanalytische Best. (Fenton) 688. 1037. — metallisches, B. (Bamberger) 827.
- Natriumacetylen (Matignon) 1225. — Darst. (Matignon) 602.
- Natriumäthylat, Einw. auf Nitrokresolmethyläther (Reissert) 837. — Einw. auf substituierte Nitrotoluole (Reissert und Scherck) 835.
- Natriumbrenner (Pulfrich) 763.
- Natriumbromid, Prüfung auf Jod (Wentzky) 752.
- Natriumcarbid (Matignon) 178. 1225. — Darst. (Matignon) 602.
- Natriumchlorid, Prüfung auf Jod (Wentzky) 752.
- Natriumcyanocarboxylglutakonsäuremonoäthylester (Errera) 30.
- Natriumdicyanlutakonsäureäthylester (Ruhemann u. Browning) 849.
- Natriumdicyanlutakonsäureester (Errera) 29.
- Natriumdiselensulfarsenat, Krystallform (Melcer) 12.
- Natriumferrocyanid (Conroy) 982.
- Natriumaluminat, Einw. v. CO_2 (Day) 16.
- Natriummalonester (W. Traube) 670.
- Natriummalonsäureäthylester, Einw. von Äthylaldehyd (Bouveault) 440.
- Natriummalonsäureester, Anlagerung des Cyans (Traube) 604.
- Natriummethylpropylketon (Freer u. Lachman) 203.
- Natriummonoselensulfarsenat, Krystallform (Melcer) 12.
- Natriummorin (Perkin u. Wood) 851.
- Natriumnitrat mit kleinen Mengen von Natriumperchlorat (Pasqualini) 522.
- Natriumperoxyd in d. quantitativen Analyse (Glaser) 752.
- Natriumpervanadat (Scheuer) 983.
- Natriumsemiselsulfarsenat, Krystallform (Melcer) 12.
- Natriumsulfantimonit (Pouget) 1095.
- Natriumsulfid (Jean) 795.
- Natriumsulfochromit (Schneider) 367. 1016.
- Natriumsuperoxyd, Darst. (Neuendorf) 483*.
- Dielektrizitätskonstante (Dewar und Fleming) 547.
- Natriumtrinitrid (Dennis u. Benedict) 578.
- Naturbutter mit Sesamölk. (Scheibe) 147.
- Naturgas im Boden d. Niederlande (Rijkse) 412.
- Nekoe (Pool) 520.
- Neobornylamin (Forster) 1172.
- Neodidym (Brauner) 919.
- Neodym (Boudouard) 983. 1265. — Spektrum und Natur (Demarçay) 1016.
- Nephelinsyenitporphyre (Osann und Flawatsch) 1118.
- Nickel (Guillaume) 1016. 1266. — Atomgewicht (Richards u. Cushman) 311. — volumetrische Best. (Goutal) 797.
- Nickelantipyrindoppelsalicylat (Schuyten) 456.
- Nickel-Barium-Ammoniumnitrit (Przibylla) 309.
- Nickel-Blei-Ammoniumnitrit (Przibylla) 309.
- Nickel-Blei-Kaliumnitrit (Przibylla) 309.
- Nickelchlorplatinit (Kurnakow) 1160.
- Nickelerze, Behandlung (Mond) 966*.
- Nickelstahl (Simmersbach) 1078.
- Nikotanolid (Pictet u. Süssdorff) 678.
- Nikotinsäure, Deriv. (Pictet u. Süssdorff) 677.
- Nikotinsäurenitrat (Pictet u. Süssdorff) 677.
- Nikottoluidid (Pictet u. Süssdorff) 678.
- Nitragefrage (Stoklassa) 521.
- Nitramine (W. Traube) 669; (Hantzsch) 672.
- Nitranilinrot (Farbwerke) 871*. — (Block u. Zeidler) 1044.
- Nitranilinrot dampfsätze auf Indigo (Brandenberger) 1044.
- Nitrate, Zers. durch Bakterien (Sewerin) 73.
- Nitrazoldiaminschwarz B. (Reverdin) 867.
- Nitrifikation im Boden (Schloesing) 73.
- Nitriohexaphosphonitrilchlorid (Stokes) 13.
- Nitrit, Darst. (Balzer u. Co.) 294*.
- Nitritosulfokobalttetrammin (Hofmann u. Reinsch) 1163.

- Nitroacetaminobenzoëssäure (Wheeler und Barnes) 938.
 Nitroacetaminobenzoëssäureäthylester (Wheeler u. Barnes) 938.
 Nitroacetanilid (Pawlewski) 1108.
 Nitroäthanol (Henry) 192.
 Nitroäthylaminobenzoëssäure (Wheeler und Barnes) 938.
 Nitroäthylaminobenzoëssäureäthylester (Wheeler u. Barnes) 938.
 Nitroäthylisonitramin (W. Traube) 670.
 Nitroäthylpropylglykol (Pauwels) 193.
 Nitroalkylisonitramine (W. Traube) 669.
 Nitroamidin (Muetzel) 244.
 Nitroamidochinolin (Claus u. Frobenius) 112.
 Nitroaminobenzoëssäure, Silbersalz (Wheeler u. Barnes) 938.
 Nitroaminobenzoëssäureäthyläther (Wheeler u. Barnes) 938.
 Nitroaminobenzoëssäuremethyläther (Wheeler u. Barnes) 938.
 Nitroamylalkohol (Pauwels) 193.
 Nitroaniline (Bischoff) 213.
 Nitroanilinoisobuttersäureäthylester (Bischoff) 214.
 Nitroanilinophenyllessigsäureäthylester (Bischoff) 213.
 Nitroanilinopropionsäure (Bischoff) 214.
 Nitroanilinopropionsäureäthylester (Bischoff) 213.
 Nitroazimidobenzol (Zincke) 1298.
 Nitrobenzalamidoguanidin (Wedekind) 847.
 Nitrobenzaldehyddiäthylacetal (Claisen) 1226.
 Nitrobenzaldehyddimethylacetal (Claisen) 1226.
 Nitrobenzaldehydsulfosäure (Green u. Wahl) 828.
 Nitrobenzanilidimidchlorid (Ley) 722.
 Nitrobenzdimethylacetal (Em. Fischer und Giebe) 824.
 Nitrobenzoëssäure (Taverne) 939.
 Nitrobenzoëssäuremethylester (Taverne) 939.
 Nitrobenzol, Reduktion (Löb) 986.
 Nitrobenzoylacytylhyperoxyd (Nef) 315.
 Nitrosobenzsulfhydryloxamsäurebenzyläther (Hantzsch u. Sauer) 243.
 Nitrobenzylhydroxylamin (Neubauer und Behrend) 200.
 Nitrobenzylidenacetessigester (Knoevenagel) 1099.
 Nitrobenzylidenisophoron (Kerp u. Müller) 389.
 Nitrobenzylisobenzaldoxim (Neubauer und Behrend) 200.
 Nitrobenzylisonitramin (Hantzsch) 673.
 Nitrobenzylisonitrobenzaldoxim (Neubauer u. Behrend) 201.
 Nitrobenzylmethan (Hantzsch) 672.
 Nitrobenzylnitramin (Hantzsch) 673.
 Nitrobenzylnitromethan (Hantzsch) 673.
 Nitrobenzylnitrosodihydroxylaminmethyläther (Hantzsch) 673.
 Nitrobrenzkatechin (Cousin) 616.
 Nitrobrombenzole, Einw. einiger Amine (Nagornow) 886.
 Nitrobutanol (Pauwels) 193.
 Nitrobutylacetat (Pauwels) 193.
 Nitrobutylalkohol (Pauwels) 193.
 Nitrobutylnitrat (Pauwels) 193.
 Nitrocellulose, Darst. (Liedbeck), 1222*.
 Nitrochinaldin (Claus u. Momberger) 251.
 Nitrochinaldincarbonssäure (Claus u. Momberger) 251.
 Nitrochinindolin (Gabriel u. v. Hornbostel) 341.
 Nitrochloracetol (Stoermer u. Franke) 1129.
 Nitrochlorbutan (Pauwels) 193.
 Nitrochlorocutanol (Pauwels) 194.
 Nitrochlorpropan (Henry) 193.
 Nitrodibromveratrol (Cousin) 1024.
 Nitrodichlorbenzdiäthylacetal (Em. Fischer u. Giebe) 937.
 Nitrodichlorbenzdimethylacetal (Em. Fischer u. Giebe) 937.
 Nitrodiisobutyl (Piloty u. Ruff) 831.
 Nitrodiiodtoluol (Reverdin) 328.
 Nitrodimethylanilin (Noelting u. Fourneaux) 239.
 Nitrodimethylphenylosotriazol (Ponzio) 1080.
 Nitrodimethyltoluidin, Reduktion (Pinnow) 878.
 Nitrodiphenyläthoxytriazol (Young u. Stockwell) 945.
 Nitrodiphenyltetrazol (Wedekind) 846. — Bildungsweisen (Wedekind) 846.
 Nitroformazylbenzol (Wedekind) 847.
 Nitrogruppe, elektrolytische Reduktion (Löb) 986.
 Nitroguanzybenzol (Wedekind) 846.
 Nitroheptan (Worstall) 927.
 Nitrohexan (Worstall) 927.
 Nitrohexylenglykol (Shaw) 439.
 Nitrohomobrenzkatechin (Cousin) 1025.
 Nitrohomoveratrol (Cousin) 1025.
 Nitroisoamylacetat (Shaw) 439.
 Nitroisoamylnitrat (Shaw) 439.
 Nitroisobutan, primäres, Derivv. (Shaw) 439. 927.
 Nitroisobutylcarbinol (Shaw) 439.
 Nitroisohexanol (Shaw) 439.
 Nitroiodbenzoëssäuremethylester (Reverdin) 828.
 Nitroiodtoluol (Reverdin) 328.
 Nitrokörper, Gelatinieren (Bielefeldt) 592*.
 Nitrokresolmethyläther (Reissert u. Scherk) 836. 837.
 Nitrolsäuren (W. Traube) 669.
 Nitromethan, Kondensation mit substituierten aromatischen Aldehyden (Posner) 1104.
 Nitromethoxyformazylbenzol (Wedekind) 846.
 Nitromethoxyphenylbrenztraubens., Darst. (Reissert) 296*; (Reissert u. Scherk) 836.

- Nitromethoxytriphenyltetrazoliumjodid (Wedekind) 846.
- Nitromethylazimidobenzol (Pinnow u. Koch) 49.
- Nitromethylazimidodimethylanilin (Pinnow u. Koch) 50.
- Nitromethylisonitramin (W. Traube) 670.
- Nitromethylphenylbrenztraubensäure (Reifersert u. Scherk) 835.
- Nitronaphtacetol (Stoermer u. Franke) 1129.
- Nitronaphtochinolin (Claus u. Bessler) 736.
- Nitronaphtochinolinchloromethylat (Claus u. Bessler) 736.
- Nitronaphtochinolinjodmethylat (Claus und Bessler) 736.
- Nitrooktan (Worstall) 927.
- Nitrooktyltoluol (Lipinsky) 1231.
- Nitroopiansäure (Bistrzycki u. Fynn) 1285.
- Nitroopiansäureamid (Bistrzycki u. Fink) 1237.
- Nitroopindolon (Bistrzycki u. Fink) 1287.
- Nitrooxybenzaldehyd (Pinnow u. Koch) 51.
- Nitrooxylutidine (Hall u. Collie) 1124. — Darstell. (Collie und Tickle) 848. 1124; Hall u. Collie) 848.
- Nitrooxytriphenyltetrazoliumchlorid (Wedekind) 846.
- Nitroparaffine, primäre (W. Traube) 669. — Salze (Jones) 564.
- Nitropentanol (Pauwels) 193.
- Nitropentylisonitramin (W. Traube) 670.
- Nitrophenetol, Darst. (Soc. chim. des Usines du Rhône) 1223*.
- Nitrophenol (Peratoner u. Vitale) 1053. — Einw. von Diazomethan und Jodmethyl (v. Pechmann u. Schmitz) 729.
- Nitrophenyläthylcarbonat (Ransom) 1278.
- Nitrophenylamidin (Muttelet) 245.
- Nitrophenylazocarbamid (Young u. Stockwell) 945.
- Nitrophenylcarboxynitrophenylhydrazonopyrazolon (Gnehm u. Benda) 458.
- Nitrophenyldihydroisindol (Scholtz) 1109.
- Nitrophenylguajakol (Bouveault) 44.
- Nitrophenylhydrazindioxyweinsäureosazon (Gnehm u. Benda) 458.
- Nitrophenylnaphtophenazonium (Kehrmann u. Feder) 56.
- Nitrophenylnitroäthylen (Posner) 1104.
- Nitrophenylsemicarbasid (Young u. Stockwell) 945.
- Nitropropan, Derivv. (Pauwels) 193. 926.
- Nitropropylen (Henry) 192.
- Nitropropylisonitramin (W. Traube) 670.
- Nitropseudolutidostyryl (Collie u. Tickle) 848.
- Nitroresindon (Kehrmann u. Feder) 56.
- Nitroresindulinchlorid (Kehrmann u. Feder) 56.
- Nitrosamin (Gomberg) 658.
- Nitrosaminisobuttersäure (Gomberg) 658.
- Nitrosoalphyldroxyamine (Bamberger) 1110.
- Nitrosobakterium (Hartleb u. Stutzer) 268.
- Nitrosobenzol, Einw. v. Diazomethan (von Pechmann) 91. — Substitutionsprodd. Einw. v. Diazomethan (v. Pechmann u. Nold) 943.
- Nitrosobromphenylhydroxylamin (Bamberger) 1111.
- Nitrosocampholaktol (Schryver) 1171.
- Nitrosocarbonyldimethylharnstoff (Em. Fischer u. Frank) 41.
- Nitrosodimethylanilin (Matignon und Deligny) 246. — (v. Pechmann u. Schmitz) 728.
- Nitrosodimethylanilinhydrophthaloylsäure (Limpricht) 1172.
- Nitrosodimethylanilinphthalid (Limpricht) 1171.
- Nitrosodimethylanilinphthaloylsäure (Limpricht) 1171.
- Nitrosodimethylxyldin (v. Pechmann und Schmitz) 945.
- Nitrosohydroxylamine (Hantzsch u. Sauer) 242. 672.
- Nitrosoisobuttersäure (Gomberg) 658. — Ester (Gomberg) 660.
- Nitrosoisopropylacetone (Harries und Jablonaky) 932.
- Nitrosoketone (Harries u. Jablonaky) 931.
- Nitrosokreatinin (Kramm) 38.
- Nitrosokresol (Oliveri-Tortorici) 376.
- Nitrosomesitylen (v. Pechmann u. Nold) 944.
- Nitrosomethylbiuret (Em. Fischer u. Frank) 41.
- Nitrosomethylnaphtomorpholin (Stoermer u. Franke) 1129.
- Nitrosonaphtol (Valeur) 1232.
- Nitrosooktan (Piloty u. Ruff) 831.
- Nitrosooxyphenylhydrazin (Altschul) 1031.
- Nitrosooxyurethanbenzyläther (Hantzsch u. Sauer) 242.
- Nitrosophenol (Oliveri-Tortorici) 376; (Valeur) 1232.
- Nitrosophenolphthalid (Limpricht) 1172.
- Nitrosophenolphthaloylsäure (Limpricht) 1171.
- Nitrosophenylanilin (Matignon u. Deligny) 246.
- Nitrosopinenbromid (Wallach u. Smythe) 574.
- Nitrososcopoligenin (Luboldt) 1196.
- Nitrososubstitution am Kohlenstoff u. Stickstoff, Unterschied (Matignon und Deligny) 246.
- Nitrosothymol (Oliveri-Tortorici) 377. — (Valeur) 1232.
- Nitrosotribrombenzol (von Pechmann und Schmitz) 944.
- Nitrosoverbindungen, aliphatische (Piloty) 830; (Piloty, Piloty u. Ruff) 609.
- Nitrosoxytol (v. Pechmann u. Nold) 943.
- Nitrotheobromin (Brunner u. Leins) 39.
- Nitrotoluidine (Bischoff) 214.
- Nitrotoluidinophenyllessigsäureäthylester (Bischoff) 214.

- Nitrotoluidinopropionsäureäthylester (Bischoff) 214.
 Nitrotolunitril (Reissert u. Scherk) 835.
 Nitrotoluol (Reverdin) 328.
 Nitrotoluol, Reduktion (Löb) 987.
 Nitrotoluolsulfosäure, Darst. (Soc. chim. des Usines du Rhône) 1223*. — Oxydation (Green u. Wahl) 828.
 Nitrotuylaldehyd (Reissert u. Scherk) 835.
 Nitrotoluylaldehydphenylhydrazon (Reissert u. Scherk) 836.
 Nitrotoluylbenzoëacetanhydrid (Limpricht) 505.
 Nitrotoluylbenzoëssäure (Limpricht) 505. — Deriv. 505.
 Nitrotoluylbenzoëssäureamid (Limpricht) 505.
 Nitrotoluylbenzoëssäureanhydrid (Limpricht) 505.
 Nitrotoluylsäure (Reissert u. Scherk) 835.
 Nitrotolylamidin (Muttelet) 245.
 Nitrotolylessigsäure (Reissert u. Scherk) 836.
 Nitrotolyloxaminsäure (Reissert u. Scherk) 836.
 Nitrotolylessigsäure (Reissert u. Scherk) 835.
 Nitrotrichlorbenzophenon (Matthews) 1178.
 Nitrovanillin (Menke u. Bentley) 1055.
 Nitrovanillinsäure (Menke u. Bentley) 1055.
 Nitroveratrinsäure (Cousin) 1025.
 Nitroveratrol (Cousin) 616. 1024.
 Nitroverbindungen, aliphatische (Henry) 192. 926. — explosive Zers. (Göttig) 538.
 Nitroxylol (v. Pechmann u. Nold) 943.
 Nomenklatur d. organ. Chemie (Istrati) 17.
 Norguajakharzäure (Herzig u. Schiff) 680.
 Normalbutyrylbenzamid (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
 Normalbutyrylbenzimidäthylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
 Normalcaproylsäure (Dunstan u. Henry) 851.
 Normalhexan (Worstall) 927.
 Normalprozentaräometer (Fuchs) 762.
 Norrangiformsäure (Hesse) 1304.
 Nukleoalbumin (Pickering) 257.
 Nukleoalbumine d. Thyreoides (Blumenthal) 786.
 Nukleohiston bei einem Falle v. Pseudo-leukämie (Jolles) 901.
 Nudeln (Balland) 1038.
 Nutrose (Neumann) 627.
 Nutzwasser, Beurteilung (Hintz) 751.
- Oberfläche v. Van der Waals, Beziehungen d. beiden Falten (Kuenen) 300.**
Obstwein, Einfl. d. Wismutsubnitrats auf d. Sauerwerden (Dufour u. Daniel) 285.
Öl, ätherisches, d. Angosturarinde (Bekurts und Troeger) 513. 679. — aus Ageratum conyzoides (Schimmel & Co.) 991. — aus Caesalpinia Sappan L. (Schimmel & Co.) 991.
Ölbaumgummi (Dirmitt) 444.
Öle, Abdämpfen (Schmidt) 1220*. — äther. (Gerber) 121; (Schimmel & Co.) 258; (Gildemeister u. Stephan; Hänsel) 513; (Schimmel & Co.) 990. — äth., in chem. u. industrieller Beziehung (Duyk) 518. 621. 783. — Allylverb. (Mouren) 1231. — Unters. (Duyk) 860. — fette, einheitliche Prüfungsmethoden (Holde; Henriques) 1003. — kalte Verseifung (Dieterich) 1209. — partielle Verseifung (Henriques) 1074. — trocknende (Gawlowaki) 868. — Ermittlung d. absorbierten Sauerstoffmenge (Lippert) 1248. — Verh. gg. Kreide, Bleiweiß u. Ocker (Boettinger) 644.
Ölfarben (Lippert) 287; (Loesner) 1311. — Prüfung (Loesner) 279. 1211.
Ölfarbenanstrich auf Metalle, frischen Cement- od. Kalkverputz (Buecher) 589*.
Ölgas, Darst. (Herring) 487*.
Önanthodithylacetal (Em. Fischer und Giebe) 324.
Önanthodithylacetal (Claisen) 1226.
Önanthylidenacetessigester (Knoevenagel) 1099.
Oenocyanin (Sostegni) 61.
Ofen zum Brennen v. goldhaltigen Quarzen (Gutensohn) 482*. — elektrischer, für Darst. künstlicher Zähne (Timme) 646*.
Oktan, normales (Worstall) 927. — Zers. bei höherer Temperatur (Worstall und Burwell) 189.
Oktomethyldiamidobenzidin (Noelting und Fournaux) 241.
Oktomethyldiamidobenzidindijodmethylat (Noelting u. Fournaux) 241.
Oktomethyldiamidobenzidintetrajodmethylat (Noelting u. Fournaux) 241.
Oktionitroditolylphthalid (Limpricht) 503.
Oktylalkohol (Mugdan) 254.
Alkylamin (Mugdan) 254.
Alkylbenzol (Lipinsky) 1230.
Oktylphenylazonaphthol (Lipinsky) 1231.
Oktylphenylmethylketon (Lipinsky) 1230.
Oktylphenylphenylketon (Lipinsky) 1231.
Oktylphthalimid (Mugdan) 254.
Oktyltoluol (Lipinsky) 1231.
Oktyltoluolsulfosäure (Lipinsky) 1231.
Oktyltolylmethylketon (Lipinsky) 1231.
Oktylverbindungen (Lipinsky) 1230.
Olivensäure, dalmatinisches (Guozdenovic) 471. — Olivenöl, Nachw. v. Arachisöl (Blarez) 477. — Prüfung (Tortelli u. Ruggeri) 860.
Olivensäure v. Douro (Ferreira da Silva) 472.
Onofrit (Termier) 523.
Opianäurerhodinolester (Erdmann) 892.
Opindolon (Bistrzycki u. Fink) 1236.
Optische Aktivität (Tchugaeff) 875. — Antipoden, gegenseitige Umwandlung (Walden u. Lutz) 196; (Walden) 299.
Optisches Verh. d. Tannins (Walden) 299.

- Orcin (Hesse) 1303.
Orcinolsulfophtalin (Sohon) 1106.
Orcinphthalein, Fluoreszenz (Meyer) 7.
Organgifte (Brieger u. Uhlenhuth) 950.
Organische Verbb. mit anorgan. Radikalen (Michaelis) 123.
Organtoxine (Brieger u. Uhlenhuth) 950.
Orlean, Nachw. in d. Milch (Leys) 962.
Orleans, Nachw. (Froidevaux) 1068.
Ornithin (Schulze u. Winterstein) 205.
Ornithursäure (Schulze u. Winterstein) 205.
Orseillegärung (Czapek) 684.
Orsellinsäure (Hesse) 1303.
Orsellinsäureäthylester (Hesse) 1303.
Orthoantimonsaures Kalium (Delacroix) 233.
Orthojodessigäther (Nef) 369.
Orthosemidin (Jacobson u. Turnbull) 1267.
Ortol als Entwickler 289.
Oscin (Pinner) 679.
Osmosewässer, Polarisation (Diamant) 150.
Osmotische Messungen (Ponsot) 433. — Methode (Ponsot) 767.
Osmotischer Druck (Crampton) 81; (Reychler) 704; (Jakowski) 876. — und elektrische Dissociation (Traube) 801. 598. — Ursachen (Sutherland) 82.
Osootiazolen (Ponzo) 1029.
Ouabain (Arnaud) 512. — Spaltung durch Hydrolyse (Arnaud) 1281. — Einw. v. Alkalien (Arnaud) 1301.
Ouabainsäure (Arnaud) 1301.
Ovimucoid (Zanetti) 624.
Oxalesigester, Homologe (Wislicenus und Kieselwetter) 660. — Kohlenoxydspaltung (Wislicenus u. Münzesheimer) 928.
Oxalester, Einw. auf Nitrokresolmethyläther (Reissert) 887. — Einw. auf substituierte Nitrotoluole (Reissert u. Scherk) 835.
Oxalisbuttersäureester (Wislicenus und Kieselwetter) 661.
Oxallävulinsäure (Wislicenus, Goldstein u. Münzesheimer) 1102.
Oxallävulinsäureester, Konst. (Wislicenus, Goldstein u. Münzesheimer) 1101.
Oxalpropionsäureester (Wislicenus und Kieselwetter) 670.
Oxalsäure, Oberflächenspannungen was. Lsgg. (Lineberger) 706.
Oxalylamidophenol (Piutti u. Piccoli) 837.
Oxalylanisidin (Piutti u. Piccoli) 837.
Oxalylphenetidin (Piutti u. Piccoli) 837.
Oxamathan (Oechsner de Coninck) 940.
Oxanilid (v. Pechmann) 92.
Oxanilsäure (v. Pechmann) 98.
Oxindogenid (Emilewicz u. v. Kostanecki) 1185.
Oxisoheptylsäure (Strassmann) 664.
Oxodiimidooktammindikobaltreihe (Werner) 771.
Oxyacetophenon, Essigsäureester (Verley) 715.
Oxyäthylidenanilinoxydrosimmsäureäthylester (Schiff) 604.
Oxybenzalaceton (v. Kostanecki u. Maron) 1177.
Oxybenzalacetophenon (Emilewicz u. v. Kostanecki) 1185; (Feuerstein u. v. Kostanecki) 1188.
Oxybenzalamidoguanidin (Wedekind) 1270.
Oxybenzalbrenskatechinkohlensäurehydrazid (Einhorn u. Lindenberg) 1022.
Oxybenzalbromindanone (Klobski u. v. Kostanecki) 1190.
Oxybenzaldehyd (Bouveault) 26; (Seidel) 1018.
Oxybenzaldiacetophenon (Feuerstein und v. Kostanecki) 1187.
Oxybenzalpiperonalaceton (v. Kostanecki u. Maron) 1177.
Oxybenzoesäuren, Stärke (Massol) 890.
Oxybenzoesaures Natrium, Bildungswärme (Massol) 890.
Oxybenzylacetophenon (Feuerstein und v. Kostanecki) 1188.
Oxybrombenzalindanon (Klobski u. v. Kostanecki) 1190.
Oxybuttersäurenitril (Henry) 984.
Oxycamphoronsäure (Bredt) 881.
Oxycannabin (Dunstan u. Henry) 849.
Oxycarboaminsäure (Hantzsch u. Sauer) 842.
Oxychinolinmethylhydroxyd (Clau u. Hewitz) 890.
Oxychlorlepidin (Besthorn u. Byranci) 1130.
Oxydase v. Botrytis cinerea (Laborde) 746. — d. Säugetiere (Abelous u. Biarnés) 394. — d. Trauben (Bouffard u. Semichon) 643.
Oxydationsprodukte d. Dinitrosostilbensulfos, Darst. (Farbwerk Mühlheim) 1254.
Oxydibenzalaceton (v. Kostanecki u. Maron) 1176.
Oxydimethylamidobenzoldiazobenzoltoluol (Bülow u. Wolfs) 942. 943.
Oxydimethylaminobenzoldiazobenzol (Bülow u. Wolfs) 942.
Oxydimethylaminobenzoldiazobenzoltoluol (Bülow u. Wolfs) 942.
Oxydimethylaminobenzoldiazobenzohydrin (Bülow u. Wolfs) 948.
Oxydimethylpiperidonecarbonsäure (Doebner) 1169.
Oxydiphenyltetrazol (Wedekind) 1270.
Oxyflavon, Synthese (Emilewicz u. v. Kostanecki) 1185.
Oxyguanazylobenzol (Wedeking) 1270.
Oxyhämoglobinkristalle, Darst. (Arthur) 260.
Oxyisobuttersäure (Gomberg) 858.
Oxyketone, aromatische (Noelting und A. Meyer) 45.
Oxykobaltamminsalze (Werner u. Mylius) 923.
Oxykobaltlake (Werner u. Mylius) 921.
Oxylepiden, oktaedrisches (Japp u. Tieg) 101.
Oxylepidinsäure (Besthorn und Byranci) 1131.

- Oxymerochinen (Grimaux) 783.
 Oxymethoxybenzylidenaminophenol (Rogow) 617.
 Oxymethoxybenzylidenanisidin (Rogow) 617.
 Oxyphthoessäure, Anilide (Noelting) 57.
 Oxyptensäure (Fittig) 452.
 Oxyptensäure (Fittig u. Schaak) 454.
 Oxyphenyläther (Blumenfeld und Friedländer) 45.
 Oxyphenylglyoxylsäure (Bouveault) 26. 456.
 Oxyphenylhydrazin (Altschul) 1031.
 Oxyphenylhydrazinchlorhydrat (Altschul) 1031.
 Oxyphenylhydrazinoxalat (Altschul) 1031.
 Oxyphenyloxamid (Piutti u. Piccoli) 837.
 Oxyphenyloxaminsäureäthylester (Piutti u. Piccoli) 837.
 Oxyphenyltolimidazol (v. Niementowski) 725.
 Oxyphenylurethan (Ransom) 1276.
 Oxyptomain (de Coninck) 781.
 Oxyulvinsäure (Hesse) 1305.
 Oxyypyridin, Einführung v. Hydroxyl (Kudernatsch) 250.
 Oxyrocellsäure (Hesse) 1302.
 Oxyrosindon (O. Fischer u. Hepp) 721.
 Oxysterinsäure (Tscherbakoff u. Saytzeff) 557.
 Oxysuberancarbonsäure (Buchner u. Jacob) 839.
 Oxytetramethylharnsäure (Em. Fischer) 325.
 Oxytriazol (Widman u. Cleve) 845.
 Oxytriazolen, Bildg. aus Semicarbaziden (Young u. Stockwell) 945.
 Oxyurethan (Hantzsch u. Sauer) 243.
 Oxyurethan (Jones) 567.
 Oxyurethanbenzyläther (Hantzsch u. Sauer) 242.
 Oxyxanthon (Noelting u. A. Meyer) 46.
 Oxyxanthon, Fluoreszenz (R. Meyer) 8.
 Ozean, atlantischer, Zus. (Makin) 1120.
 Ozokerit, galizischer, Werbest. (v. Boyen) 1210.
 Ozon (Otto) 307.
 Ozonapparat, dreikammeriger (Andreoli) 1180*.
- Palladium**, Absorption v. H bei hohen Temperaturen u. Drucken (Dewar) 90.
 — Einw. v. CO (Harbeck u. Lunge) 437. — Okklusion v. H u. O (Mond, Ramsay u. Shields) 553.
Palladiumchlorür, Einw. v. Kohlenoxyd (Fink) 775.
 Palmendrachtblut (Dieterich) 215.
 Palmitinsäurecholesterin (Herbig) 859.
 Palmkernkuchen (Emmerling) 1241.
 Palmkernmehl (Emmerling) 1241.
 Pankreas, Einfl. auf d. Resorption d. Nahrung (Rosenberg) 788.
 Pankreasverdauung mit Gasentwicklung (Klug) 787.
 Panzerschuppenfarben (Boettinger) 1217.
 Papaverin, Alkylate (Claus u. Kassner) 255.
 Papaverinäthoxypropylat (Claus u. Kassner) 256.
 Papaverinbenzylhydroxyd (Claus u. Kassner) 256.
 Papaverinbrompropylat (Claus u. Kassner) 256.
 Papaverinpropylchlorid (Claus u. Kassner) 256.
 Papaverinpropylhydroxyd (Claus u. Kassner) 256.
 Papaverinpropyloxidalkoholat (Claus und Kassner) 256.
 Papaverinpyrochromatäthylat (Claus und Kassner) 256.
 Papaverinpyrochromatbenzylat (Claus und Kassner) 256.
 Papaverinsulfatmethylester (Claus u. Kassner) 256.
 Papaverinsulfatpropylat (Claus u. Kassner) 256.
 Papaverolin, Alkylate (Claus und Kassner) 256.
 Papaverolinbrompropylat (Claus u. Kassner) 256.
 Papaverolinchloräthylat (Claus u. Kassner) 256.
 Papaverolinchlorbenzylat (Claus u. Kassner) 256.
 Papaverolinchloromethylat (Claus u. Kassner) 256.
 Papaverolinjodmethylat (Claus u. Kassner) 256.
 Papier, Darst. für Metallstifte (Capazza) 160*.
 Papier, luft- u. fettdichtes (The Publishing Advertising etc.) 160*.
 Papierleim (Arledter) 695*.
 Papierprüfung (Goeltzer) 964. — (Goeltzer) 1041.
 Papierstoff (Füllner) 967*.
 Papierzeug (Cadwgan u. The O. S. Kelly Comp.) 487*.
 Paprika als Ersatz für Alkohol (Kellermann) 1082.
 Paracopaivabalsam (Dieterich) 1205.
 Paradieskörneröl (Schimmel & Co.) 258.
 Paraffine, Best. d. Erstarrungspunktes (Kissling) 1005; (Singer) 1210. — direkte Nitrierung (Worstell) 926. — d. Handels, Best. d. Erstarrungspunktes (Kissling) 1311. — isomere, Anzahl (Losanitsch) 372. — Nachw. (Heusler) 190.
 Paraffinöl (Soltsien) 869.
 Parasalicyl, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.
 Paraxanthin (Krüger u. Salomon) 626; (Pommerehne) 1132.
 Parazinnssäure (Engel) 90.
 Parellsäure (Hesse) 1137.
 Pasta Guaraná (Kirmse) 1133.
 Pasteurisierapparate (Petri u. Maassen) 1143.
 Pathologische Ergüsse (Pickardt) 74.

- Paullinigerbäure (Kirmse) 1183.
 Pellote (Heffter) 741.
 Pellotin (Heffter) 741.
 Pellotinodhydrat (Heffter) 741.
 Penicillium luteum (Wehmer) 269.
 Pentabromaceton (Keller u. Maas) 24.
 Pentabromkolatannin (Knox u. Prescott) 579.
 Pentabromnitroäthan (Scholl u. Brenneisen) 1168.
 Pentabromphenol (Bodroux) 1294.
 Pentacetylalaktosäurenitril (Wohl und List) 378.
 Pentacetylkolatannin (Knox und Prescott) 579.
 Pentacetylpentabromkolatannin (Knox und Prescott) 579.
 Pentacetyltetrabromkolatannin (Knox und Prescott) 579.
 Pentacetyltribromkolatannin (Knox und Prescott) 579.
 Pentachloräthan (Mouneyrat) 1018. — Einw. v. Aluminiumchlorid (Mouneyrat) 883. — Einw. v. Brom (Mouneyrat) 888.
 Pentachlorbenzol (Thomas) 1229.
 Pentachlorketonssäure (Zincke u. Egly) 1058. — Orylakton (Zincke u. Egly) 1058.
 Pentamethenylamin (Mugdan) 253.
 Pentamethenylaminchlorhydrat (Mugdan) 254.
 Pentanon (Harries) 448.
 Pentanonmerkaptol (Wallach u. Borsche) 838.
 Pentanonsulfon (Wallach u. Borsche) 838.
 Pentaoxybenzophenon (Noelting u. A. Meyer) 45.
 Pentaphosphornitrilchlorid (Stokes) 14.
 Pentosane, Best. (Stift) 907. — Best. nach d. Phloroglucinmethode (Komers u. Stift) 478. — Löslichkeit (Krug u. Wiley) 1072. — Rolle in d. Rohrzuckerfabrikation (Stift) 354. 911. — aus Torf (v. Feilitzer und Tollens) 35.
 Pentose, Acetamidverb. (Wohl und List) 378.
 Pentosen, Nitrierung (Will u. Lenze) 442.
 Pentylamin (Menschutkin) 702.
 Pepsin, Absonderung im normalen Magen (Schülle) 346.
 Pepsinverdauung (Croner) 69.
 Peptomedullin 217.
 Pepton, Nachw. im Harne (Freund) 637.
 Peptone, Trennung v. Albumosen (Pick) 343. — in d. Rübenzuckerfabriken (Rümpler) 1212.
 Peptothyroiden 217.
 Peptovarin 217.
 Perchlorat, Best. im Chilesalpeter (Foerster) 1308. — Bestimmung im Salpeter (Freytag) 1203.
 Perchlorate d. Alkalien u. alkalischen Erden, Bildg. durch Elektrolyse (Winteler) 551. — mikrochem. Nachw. im Chilesalpeter (Van Breukeleveen) 960.
 Perubalsam (Dieterich) 215. — Prüfung (Hirschsohn) 1068. — rationale Prüfung (Dieterich) 1206.
 Petersilienöl (Duyk) 621.
 Petrogenie (Schmutz) 185.
 Petrographische Mitteilungen (Bruhns) 409.
 Petroleum, Festmachen (Luedecké) 968. — kalifornisches (Mabery) 137.
 Petroleumfabriken, Verwertung d. Abfälle (Zaloziecki) 868.
 Pfannensteine, Analyse (Jean) 795.
 Pfeffer, Nachw. v. Olivenkernen (de Molinari) 478.
 Pfefferkrautöl (Schimmel & Co.) 258.
 Pfefferminzöl (Gerber) 121. — französisches (Charabot) 621.
 Pfeilgifte, malaische (Vogel) 132.
 Pflanzen, Absorption organ. Substanzen (Laurent) 259. — getrocknete, transparent zu machen (Hachenburg & Co.) 1181.
 Pflanzenfasern für Papier, Bearbeitung (Shorter u. Stanbrigde) 359.
 Pflanzenindigo (Lang) 288.
 Pflanzenleim, sein Name (Mayer) 465.
 Pflanzennahrungselemente im Erdboden (Maxwell) 792.
 Pflanzenstengel, Schwingen (Legrand) 694.
 Pharmazeutische Präparate, Darst. nach dem deutschen Arzneibuche (Warnecke) 217.
 Phasenregel, Anw. auf d. System β -Naphthol (Kuriloff) 169. 972.
 Phellandren (Gildemeister u. Stephan) 513; (Schimmel & Co.) 991.
 Phenacylidenflavon (Feuerstein u. v. Kostanecki) 1187.
 Phenacylmalonsäureester (Metzner) 194.
 Phenacylflavon (Feuerstein und v. Kostanecki) 1187.
 Phenäthylensäuremethylessäure (Graebe u. Trümpp) 840.
 Phenäthylphthalazin (Gabriel und Eschenbach) 339.
 Phenäthylsäuremethylessäure (Graebe und Trümpp) 842.
 Phenanthrenchinon (Valeur) 1191.
 Phenanthronaphthazonium (Kehrmann) 1274.
 Phenanthrophenazonium (Kehrmann) 1274.
 Phenetidin, Einw. des β -Ketonsäureesters (Fogliano) 501.
 Phenetidylidihydroisindol (Partheil und Schumacher) 1108.
 Phenetidylidipiperidinphosphin (Michaelis u. Roeder) 1235.
 Phenetylmethyllketon (Boeseken) 1105.
 Phenetylquecksilberchlorid (Löföf) 126.
 Phenochinone (Biltris) 887.
 Phenol (Jackson u. Gallivan) 940; (de Coninck) 1019. — Antimonderivv. (Löföf) 125. — Best. (Chabré) 1309. — Ester, Einw. v. Chlor (Curatolo) 935. — Zers. (Müller) 1218. 1249. — Zers. in d. Hitze (Müller) 1084. 1085.

- Phenoläther, direkte Synthese (Moureu) 1231. — hydroxylierte, Isolierung aus Gemengen (Lederer) 540*.
- Phenolalkohole, antiseptische Eigenschaften (Cohn) 397.
- Phenolconicinurethan (Cazeneuve und Moreau) 619.
- Phenole, Alkyläther (Peratoner und Ortoleva) 1054. — Best. in Desinfektionsmitteln (Spalteholz) 532. — eigentümliche Rk. (Causse) 206. — einwertige, mit freier p-Stellung (Peratoner u. Coronedi) 1053. — einwertige p-substituierte (Peratoner u. Vitale) 1053. — Einw. v. Brom (Bodroux) 1294. — Einw. von Dichlorbenzaldehyd (Gnehm u. Schüle) 568. — Einw. von Sulfurylchlorid (Peratoner) 1051. — Esterifizierung (v. Pechmann) 934. — Kondensationsprodd. mit Aldehyden (Kahl) 614.
- Phenolglyoxalsäuren, Darst. (Bouveault) 456.
- Phenylglyoxylsäuren (Bouveault) 26.
- Phenolketone, Darst. (Behn) 1223*.
- Phenolphthalain, Fluoreszenz (R. Meyer) 5.
- Phenolsulfonamid (Schreinemakers) 379.
- Phenolsulfophtalin (Sohn) 1106.
- Phenolsolifsaures Silber (Merck) 856.
- Phenosafrafin, Fluoreszenz (R. Meyer) 10.
- Phenothymochinon (Biltris) 887.
- Phenotoluchinon (Biltris) 887.
- Phenoxyessigsäure (Vandeveld) 988.
- Phenoxyessigsäurechlorid (Vandeveld) 988.
- Phenylacetat, Einw. v. Acetylchlorid (Verley) 715.
- Phenylacetimidoäthylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 570.
- Phenylacetimidomethylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 570.
- Phenylacetylbuttersäure (Knoevenagel u. Fries) 1121.
- Phenyläthoxytetrahydronaphtostilbazoniumhydroxyd (Jacobson und Turnbull) 1269.
- Phenylalkylmethylpyrazolon, Darst. (Stolz) 812*.
- Phenylallyldisulfon (Troeger u. Hornung) 391.
- Phenylaminophenylisonaphtphenazoniumsalze (Kehrmann u. Helwig) 55.
- Phenylaposafrarin (Schaposchnikoff) 723.
- Phenylaposafrarinchlorid (Kehrmann und Schaposchnikoff) 54.
- Phenylazotetramethylamidobenzidin (Noelting u. Fourniaux) 241.
- Phenylbenzoltetracarbonsäure (Michael u. Bucher) 733.
- Phenylbenzyläther (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
- Phenylbenzylidipiperidylphosphoniumchlorid (Michaelis u. Schlüter) 1285.
- Phenylbenzylpyrazolon (Metzner) 195.
- Phenylbenzylpyrazoloncarbonsäureester (Wislicenus u. Münzesheimer) 929.
- Phenylbrenztraubensäure (Fittig u. Petkow) 453.
- Phenylbromoxybutyrolakton (Fittig u. Petkow) 453.
- Phenylbromphenoxacetat (Vandeveld) 988.
- Phenylbutanonssäureanilid (Klobb) 1234.
- Phenylbutanonssäure (Klobb) 1234.
- Phenylbutyrolakton (Fittig u. Ginsberg) 453.
- Phenylcarbonat, Chlorderivate (Barral) 937.
- Phenylcarboxylphenylhydrazonopyrazolon (Gnehm u. Benda) 459.
- Phenylchinolin (Pfützing) 103.
- Phenylchlorpyrrodiazol (Millosevich) 239.
- Phenylcinchoninsäure (Pfützing) 103.
- Phenylidibromoxybuttersäure (Fittig u. Petkow) 453.
- Phenylidichlorpyrrodiazol (Millosevich) 239.
- Phenylidihydroisindol (Scholtz) 843. 1109.
- Phenylidihydricolindicarbonsäureester (Knoevenagel u. Fries) 1121.
- Phenylidiketohydrinden (Liebermann) 334.
- Phenylidipiperidinphosphin (Michaelis und Schlüter) 1284.
- Phenylidipiperidinphosphinoxid (Michaelis u. Schlüter) 1284.
- Phenylidipiperidinphosphinsulfid (Michaelis u. Schlüter) 1284.
- Phenyliditetrahydrochinolinphosphin (Michaelis u. Schlüter) 1285.
- Phenyliditetrahydrochinolinphosphinoxid (Michaelis u. Schlüter) 1285.
- Phenyliditolylmethancarbonsäure (Limpricht) 503.
- Phenylendiäthylorthoglyoxal (Hesse) 1103.
- Phenylendiamin (J. Meyer) 44. — Disazoverbb. (Eiermann) 674.
- Phenylendiaminchlorhydrate (de Coninck) 1019.
- Phenylendiazophenylendiamin (Täuber u. Walder) 246.
- Phenyllessigester (W. Traube) 670.
- Phenylformazylbenzol (Wedekind) 847. 1174.
- Phenylglykolylmethylvinylacetonalkamin (Harries) 1124.
- Phenylglykolylskopolin (Luboldt) 1198.
- Phenylglyoxyldicarbonsäure (Graebe und Trümby) 841.
- Phenylglyoxylsäure (Graebe u. Trümby) 841.
- Phenylharnstoff (Oechsner de Coninck) 940.
- Phenylhydrazin (de Coninck) 1019. — Best. (Causse) 149. 753. — Einw. von Acetaldehyd (Causse) 728. — Einw. v. Chloroform (Brunner u. Leins) 39. — Einw. v. Chloroform u. alkoholischem Kali (Ruhemann) 99. — Farbrk. (Simon) 617. 989. — neue Verbb. mit den Mineralsalzen (Moitessier) 96. — Rk., Verwendbarkeit (Rimini) 1152.
- Phenylhydrazinomalonssäurediphenylhydrazid (Wislicenus u. Münzesheimer) 928.

- Phenylhydrazon (Bredt und Rübel) 385; (Hill u. Sawyer) 934.
 Phenylhydroxylamin (v. Pechmann) 91; (Michaelis u. Peton) 1282. — Einw. auf aromatische Thionylamine (Michaelis u. Peton) 1282.
 Phenylisonaphtophenazonium, Salze (Kehrmann u. Helwig) 54.
 Phenylisonaphtophenazoniumhydroxyd (Kehrmann u. Helwig) 55.
 Phenylisonitraminmethylläther (Hantzsch) 672.
 Phenylisonitril (Liebermann u. Cybulski) 1135.
 Phenylisosoindolin (Kehrmann u. Helwig) 55; (O. Fischer u. Hepp) 720.
 Phenylketobuttersäure (Fittig u. Petkow) 458.
 Phenylmethylläthoxyppyrazoljodäthylat, Krystallform (Zschimmer, Eppler und Schimpff) 555.
 Phenylmethylantranol (Guyot) 211.
 Phenylmethylbutanonssäure (Klobb) 1235.
 Phenylmethylbutanonssäureanilid (Klobb) 1235.
 Phenylmethylchlorphenmorpholinharnstoff (Stoermer u. Franke) 1129.
 Phenylmethylchlorpyrrodiazol (Millosevic) 239.
 Phenylmethylen, nascentes, Rkk. (Nef) 186.
 Phenylmethylenmethoxyppyrazoljodmethyllat, Krystallform (Zschimmer, Eppler und Schimpff) 555.
 Phenylmethylnaphtomorpholinharnstoff (Stoermer u. Franke) 1129.
 Phenylmethyloxanthranol (Guyot) 211.
 Phenylmethylpyrrodiazoljodäthylat (Millosevic) 239.
 Phenylmethylpyrrodiazolon (Millosevic) 238.
 Phenylnaphtalin (Blumenfeld und Friedländer) 45; (Michael u. Bucher) 733.
 Phenylnaphtalindicarbonsäure (Michael u. Bucher) 782.
 Phenylnaphtazonium (Schaposchnikoff) 722. — Salze (Kehrmann und Schaposchnikoff) 53.
 Phenylnaphtophenazoniumsalze (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 54.
 Phenylnaphtyljodiniumverbindungen (Willgerodt) 1230.
 Phenylnaphtylloxytriazol (Young u. Stockwell) 945.
 Phenylnitrophenyloxytriazol (Young und Stockwell) 945.
 Phenylorthotitanat (Kling) 890.
 Phenylloxazobenzol (Wedekind) 847. 1174.
 Phenylloxobuttersäure (Fittig u. Petkow) 454.
 Phenylloxyceronsäure (Fittig u. Ginsberg) 453.
 Phenyloxyd (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
 Phenyloxydihydricolindicarbonsäure-ester (Knoevenagel u. Fries) 1121.
 Phenylloxypivalinsäure (Dañ) 889.
 Phenylphenazonium (Kehrmann) 1274. — Salze (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 53.
 Phenylphenoxyacetat (Vandevelde) 968.
 Phenylpiperazindurethan (Cazeneuve und Moreau) 835.
 Phenylpiperidinurethan (Cazeneuve und Moreau) 257.
 Phenylpropargylaldehyd (Claissen) 1226. — Diäthylacetal (Claissen) 1227.
 Phenylpropionssäure (Leighton) 730.
 Phenylpropionls., Einw. v. Essigsäureanhydrid (Michael u. Bucher) 731.
 Phenylpyrazolcarbonpropionssäurediäthylester (Wislicenus, Goldstein u. Münzesheimer) 1102.
 Phenylpyrazolpropionssäure (Wislicenus, Goldstein u. Münzesheimer) 1102.
 Phenylpyrotartrimid (Kling) 323.
 Phenylrosindulin (O. Fischer u. Hepp) 720.
 Phenylsulfoharnstoff (Oechsner de Coninck) 940.
 Phenylsulfonbenzamid (Newell) 1135.
 Phenylsulfonbenzanilid (Newell) 1136.
 Phenylsulfonbenzoesäure (Newell) 1135.
 Phenylsulfonbenzoylchlorid (Newell) 1135.
 Phenylsulfonpropylenthioglykolamyläther (Troeger u. Hornung) 391.
 Phenylsulfonpropylenthioglykolphenyläther (Troeger u. Hornung) 391.
 Phenyltetrazol (Wedekind) 1270.
 Phenyltetrazolcarbonsäure (Wedekind) 1271.
 Phenylthioamidohydantoin (Traube u. Hoffa) 619.
 Phenylthioamidohydantoinssäure (Traube u. Hoffa) 619.
 Phenyltolimidazol (v. Niementowski) 331.
 Phenyltoluolsulfazid (Hälsig) 47.
 Phenyltoluphenazonium (Kehrmann und Wetter) 1272; (Kehrmann) 1274.
 Phenyltolyläthoxytriazol (Young u. Stockwell) 945.
 Phenyltolylanthron (Guyot) 212.
 Phenyltolyljodiniumverbindungen (Willgerodt) 1230.
 Phenyltolylketon (Klages u. Allendorf) 1233.
 Phenyltolylmethylanthon (Guyot) 212.
 Phenyltolylloxytriazol (Young u. Stockwell) 945.
 Phenyltolylphtalid (Guyot) 211; (Limpricht) 505.
 Phenyltriazoxol (Boeseken) 95.
 Phenyltriphenyltetrazoliumchlorid (Wedekind) 1174.
 Phenyluracilcarbonsäureäthylester (Müller u. v. Meyer) 447.
 Phenyluramidoakrylsäure (Müller und v. Meyer) 448.
 Phenylwismutchlorid (Gillmeister) 126.
 Phenylxanthen, Fluoreszenz (R. Meyer) 3.
 Phloretin, Derivv. (Perkin u. Martin) 113.

- Phloretindisazobenzol (Perkin u. Martin) 113.
 Phloretindisazotoluol (Perkin u. Martin) 113.
 Phlorhizin, chem. und physiol. Studien (Cremer) 347.
 Phlorhizinidiabetes (Lusk, Munson, Lawbaugh u. Heller) 347.
 Phloroglucin, Äther (Pollak) 667. — Azobenzolderivv. (Perkin) 44. — Dimethyläther (Pollak) 667. — Synthese (Flesch) 666. — Trimethyläther (Pollak) 667.
 Phloroglucindisazobenzolazonitrobenzol (Perkin) 45.
 Phloroglucinmonoäthyläther (Pollak) 668.
 Phloroglucintrisazoanisol (Perkin) 45.
 Phloroglucintrisazobenzol (Perkin) 44.
 Phloroglucinvanillinlösung als Reagens (Raikow) 415.
 Phoron, Einw. v. Hydroxylamin (Harries u. Lehmann) 33.
 Phosgenit, künstl. Darst. (de Schulten) 134. 135.
 Phosphatdünger, Bewertung nach ihrem Gehalte an citratlöslicher Phosphorsäure (Wagner) 220.
 Phosphate, Best. (Ott) 148. 149. 226. 276. 277. 352. — d. Knochen, Unterscheidung von Mineralphosphaten (Martinotti) 475. — natürliche (Carnot) 1036. — natürl. u. technische (Lasne) 790.
 Phosphide (Granger) 1262.
 Phosphine (Michaelis) 1284.
 Phosphoglycerate, Best. (Adrian u. Trillat) 753. 862. — neutrale, Best. (Adrian u. Trillat) 1050. — saure (Adrian u. Trillat) 1263. — Titrierung (Falières) 861.
 Phosphoniumverbindungen (Michaelis) 1284.
 Phosphor, Best. in Stahl, Eisen u. Eisen-erzen (Ohly) 141. — Chloronitride (Stokes) 13. — Darst. (Franck) 1015. — fl. (Venable und Belden) 1094. — Nachw. in unlöslichen Substanzen durch Stereoelektrolyse (Mayençon) 904. — organ. (Jolly) 787. — schnelle Best. (Herting) 219.
 Phosphoraluminium (Franck) 1014.
 Phosphoreszenzerscheinungen bei Tieren, Pflanzen, kohlenstoffhaltigen Körpern (Nef) 819.
 Phosphorige Säure, Salze (Grützner) 708.
 Phosphoroxchlorür (Besson) 15.
 Phosphoroxdul (Besson) 176.
 Phosphorsäure, Best. in den Glycerophosphaten (Astruc) 519. — Best. bei Stoffwechselvers. (Neumann) 219. — Best. durch Titration (Hebebrand) 1308. — citratlösliche, Best. (Böttcher) 863; in Thomasmehlen (Passon; Sjollemas) 140; (Böttcher) 220. — in Gerste und Malz (Mathews u. Woolcott) 1214. — Wrkg. bei Feldvers. (Meissl u. Reitmair) 523.
 Phosphorsäuredialkylester (Cavalier) 1263.
 Phosphorsäuremonoester (Cavalier) 1094.
 Phosphortrichlorid, Einw. v. W. (Besson) 15.
 Phosphorvergiftung, Physiologie (Pflüger u. Athanasii) 1140.
 Phosphorweinsäurechloride (Walden) 197.
 Photoelektrische Unterss. (Rigollot) 297.
 Photographische Entwicklung (Colson) 809.
 Photographische Kopien auf endlosem Papier (Friese-Greene) 1288*.
 Photographische Papiere, Darst. mittels Nuklealalbuminen (Jolles und Lilienfeld) 760*.
 Photographisches Papier, Ofen zum Verbrennen (Van Riper) 592*.
 Photographische Papiere u. Platten (Lilienfeld & Co.) 872*.
 Photographische Platte (Russell) 1083.
 Phtalaldehydsäure (Graebe u. Trümpy) 840. 841.
 Phtalaminsäure (Graebe u. Trümpy) 841.
 Phtalazinakrylsäure (Gabriel u. Eschenbach) 339.
 Phtalazine, Darstellungsweise (Gabriel und Eschenbach) 336.
 Phtalgrün, Konst. (Haller u. Guyot) 330.
 Phtalid, Bildungs- u. Verbrenn.-Wärme (Rivals) 173.
 Phtalidcarbonsäure (Graebe und Trümpy) 841.
 Phtalidoxalester (Wislicenus und Münzseheimer) 929.
 Phtalimid (Graebe u. Trümpy) 841.
 Phtalonsäure (Graebe u. Trümpy) 840. 842.
 Phtalsäureanhydrid (Graebe u. Trümpy) 840.
 Phtalsäurecitronellylester (Flatau u. Labbé) 463.
 Phtalsäuredibromcitronellylester (Flatau u. Labbé) 463.
 Phtalsäuregeranylester (Flatau u. Labbé) 463.
 Phtalsäures Calcium (Salzer) 209.
 Phtalylchlorid, Bildungs- und Verbrenn.-Wärme (Rivals) 173.
 Phtalylmethyltartrimid (Kling) 323.
 Phtalyltetrachlorid, Synthesen (Guyot) 209. 211.
 Phyllite, Kontaktmetamorphose (Dalmer) 407.
 Phyllocyanate (Guillemare) 622.
 Phyllocyansäure (Guillemare) 622.
 Phyllotaonin (Kohl) 992.
 Phylloxantin (Kohl) 992.
 Physcianin (Hesse) 1137. 1303.
 Physciol (Hesse) 1137. 1303.
 Phytosterin (Bömer) 466.
 Piknometer (Herles) 958.
 Pikrinsäure, Gleichgew. mit Naphtol (Kuri-loff) 306.
 Pikroprodophyllin (Dunstan u. Henry) 1133.
 Pikrylguanajakol (Bouveault) 44.

- Pykryloxyphenylglyoxylsäureäthylester (Bouveault) 26.
 Pikrylphenol (Bouveault) 26.
 Pilocarpidin (Merck) 678. 1182.
 Pilocarpin (Merck) 678.
 Pilze (Bokorny) 395. — freie Citronensäurebildende (Wehmer) 269. — Unters. (Tanret) 71.
 Pimelinsäure (Crossley u. Perkin jr.) 506.
 507. — normale (Wislicenus, Goldstein u. Münzesheimer) 1102.
 Piment, Fälschung (Hanausek) 1068.
 Pinakolin (Pomeranz) 202.
 Pinakon, $C_{33}H_{22}O_2$ (Newman) 889. — $C_{30}H_{20}O_2$ (Carpenter) 889. — $C_{30}H_{24}O_2$ (Lehmann) 889.
 Pinakonester (Kuhn) 888.
 Pinocampheol (Wallach u. Smythe) 574.
 Pinocampheolurethan (Wallach u. Smythe) 574.
 Pinocamphon (Wallach u. Smythe) 574.
 Pinocamphonoxim (Wallach u. Smythe) 574.
 Pinocamphonsemicarbazone (Wallach und Smythe) 574.
 Pinocarvonsemicarbazone (Wallach u. Smythe) 574.
 Piper Lowong, äth. Öl (Gerber) 122.
 Piperazin (de Coninck) 1019. — aromatische Diurethane (Cazeneuve u. Moreau) 885. 888.
 Piperazinderivate (Van Rijn) 380. 727.
 Piperidin, Einw. auf d. Kohlensäureester d. Phenole (Cazeneuve u. Moreau) 257. 465. — Verbb. mit Phenolen (Rosenheim u. Schidrowitz) 781.
 Piperidinderivate (Lipp) 1124.
 Piperidinguajakol (Merck) 857.
 Piperidinnikotat (Pictet u. Sussdorff) 678.
 Piperidinreihe, Isomerien (Ladenburg) 743.
 Piperonal, Acetal (Claisen) 1226. — Kondensationsprodd. (Rogow) 617.
 Piperonalacetonaphthol (v. Kostanecki) 1189.
 Piperonaldimethylacetal (Em. Fischer und Giebe) 324.
 Pideronalnaphthocumaranon (v. Kostanecki) 1189.
 Piperonalresacetophenonmonoäthyläther (Emilewicz u. v. Kostanecki) 1186.
 Piperonylidenaminophenol (Rogow) 617.
 Piperonylidenanisidin (Rogow) 617.
 Pipette (Bremer) 1291. — zum Messen (Bleier) 365.
 Pipettenfüllapparat (Euler) 1257.
 Pipetten-Piknometer (Herles) 558.
 Plagioklasse, Best. (Bertrand) 524.
 Planoferrit (Darapsky) 526.
 Plasma 217.
 Plastische Gegenstände, Darst. (Lebach u. Co. u. Nienstädt) 695*. — Originalarbeiten, Wiedergabe (Schirm u. Lessing) 486*.
 Platin, Angriff (Méker) 438. — Einw. von CO (Harbeck u. Lunge) 487. — Tellurverbb. (Roessler) 313.
 Platinchlorid, Elektrolyse (Kohlrausch) 237.
 Platinchlorwasserstoffsäure (Kohlrausch) 237; (Rohland) 984.
 Platinmonochlorid, Darst. (Sonstadt) 709.
 Platinwasserstoffsäure, Salze (Rohland) 313.
 Platteneisherstellung (Blum) 965*.
 Pochwerk, pneumatisches (Embleton) 1183*.
 Podophylloquercetin (Dunstan u. Henry) 850.
 Podophylloresin (Dunstan u. Henry) 1133.
 Podophyllotoxin (Dunstan u. Henry) 850. 1133.
 Podophyllsäure (Dunstan u. Henry) 850.
 Podophyllum (Dunstan u. Henry) 1133. — Bestandteile (Dunstan u. Henry) 850.
 Polarisationsapparate (Wicke) 594.
 Polenten v. gesundem oder verdorbenem Maismehl (Tivoli) 855.
 Poleyöl (Gerber) 122.
 Polyarpastsäure (Schiff) 665.
 Polyasorfarbstoffe aus α -Amidonaphtholsulfos., Darst. (Cassella & Co.) 1254*. — aus Amidonaphtholsulfos., Darst. (Cassella & Co.) 230*. — Darst. mittels m-Phenyl-, bezw. Toluylendiamins. (Farbwerk Friedrichsfeld) 358*. — Darst. mit Hilfe v. α -, β -, Amidonaphthol- β -, β -, disulfos. (Cassella u. Co.) 1253*. — basische (Farbwerke) 871*.
 Polyolith Thomson's (Lacroix) 1115.
 Polymorphie (Schaum) 1091.
 Polyphosphonitrilchlorid (Stokes) 14.
 Pombe (Rothenbach) 356.
 Pomeranzenschalenöl (Flatau u. Labbé) 1133.
 Porphyrgesteine (Canaval) 136.
 Portugalöl (Flatau u. Labbé) 1133.
 Porzellan, Metallluster (Alefeld) 496*.
 Porzellandekoration (Zeh) 967*.
 Praseodidym (Brauner) 919.
 Pressen zum Zuführen v. lockerem Preßgut (Schmidt) 1184*.
 Preßmundstücke (Sterbhus) 1222*.
 Primärelement mit filterartigem Behälter für d. Depolarisator (Fuchs) 159*.
 Propantetracarbonsäureäthylester (Haworth u. Perkin jr.) 829.
 Propargylaldehyd (Claisen) 1226. — Acetal (Claisen) 1226.
 Propindiamin, Chloroplatinat (Hall u. Collie) 848.
 Propionaldehyd, Einw. v. Cyansäure (Strassmaun) 664.
 Propiondiäthylacetal (Em. Fischer u. Giebe) 324.
 Propionitril, Leitfähigkeit (Dutoit u. Friedrich) 1258.
 Propionylameisensäure (Wislicenus und Kieseewetter) 661.
 Propionylbenzamid (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
 Propionylbenzimidbutylester (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
 Propionylbenzolsulfanilid (Wheeler, Smith u. Warren) 58.

- Propionylhexamethylenamin (Scharvin) 102.
 Propionylsuperoxyd, Bild. (Jorissen) 330.
 Propylamin (de Coninck) 1019.
 Propyldibromoxindol (Michaelis) 98.
 Propyldichloroxindol (Michaelis) 98.
 Propyldioxindol (Michaelis) 98.
 Propylen, Quecksilberverb. (Denigès) 1168.
 Propylidendiäsoniträmin (H. Traube) 671.
 Propylidenpapaverinium (Claus u. Kassner) 256.
 Propylindol (Michaelis) 98.
 Propylindolcarbonsäure (Michaelis) 98.
 Propylnaphtol (Bodroux) 893.
 Propyloxindol (Michaelis) 98.
 Propylpapaveriniumäthylalkoholat (Claus u. Kassner) 256.
 Propylphenylhydrazin (Michaelis) 98.
 Propylphthalid (Gucci) 1107.
 Propylpseudoisatin (Michaelis) 98.
 Propylpseudoisatinsäure (Michaelis) 98.
 Propylpyrotartrimid (Kling) 323.
 Propyltheobromin (Brunner u. Leins) 39.
 Protargol (Eichengrün) 133.
 Proteinfällungen (Schjerning) 148. 783.
 Proteinstoffe (Pick) 343. — aus Coniferensamen, Spaltungsprodd. (Schulze) 343. — Klassifikation (Wroblewski) 343. — Labilität (Loew) 1137. — Unterss. (Hofmeister) 120.
 Proteolyse durch Hefen (Will) 1141.
 Protocetrarsäure (Hesse) 1304.
 Protocatechualdehyd, Kondensationsprodd. (Rogow) 617.
 Prozan, Derivv. (Thiele u. Osborne) 58.
 Pseudocampheranilsäure (Crossley u. Perkin jr.) 507.
 Pseudocamphersäure (Crossley u. Perkin jr.) 107. 507.
 Pseudocumenolphosphin (Michaelis und Kaehne) 1286.
 Pseudocumolantidiazosulfon (Hantzsch und Schmiedel) 1176.
 Pseudocumoldiazoniumhydrat (Hantzsch) 891.
 Pseudocumolsulfonäthylamid (Schreinemakers) 379.
 Pseudocumolsulfondimethylamid (Schreinemakers) 379.
 Pseudocumolsulfonmethylamid (Schreinemakers) 379.
 Pseudoharnsäuren (Boehringer u. Söhne) 229*.
 Pseudophenyllessigester (Buchner u. Lingg) 839.
 Pseudopropylnaphtansäure (Markownikoff) 731.
 Pseudotheobromin (Pommerehne) 1132.
 Psoromsäure (Hesse) 1137.
 Pulegensäure (Wallach) 574.
 Pulegensäureamid (Wallach) 574.
 Pulegon (Gerber) 122.
 Pulver, rauchloses (Halsey u. Savage) 1222*.
 Pulvinsäureanhydrid (Hesse) 1306.
 Puringruppe, scheinbare intermolekulare Umlagerung (Em. Fischer) 932.
 Pycnanthemum lanceolatum, ätherisches Öl (Gerber) 123.
 Pyknometer (Fuchs) 1289.
 Pyramiden, Nachw. im Harn (Jolles) 963.
 Pyrazol, Abkömmlinge, Krystallographie (Zschimmer, Eppler u. Schimpff) 555.
 Pyrazolsulfosäure, Krystallform (Zschimmer, Eppler u. Schimpff) 556.
 Pyridin (Demoussy) 514. — Chloriderivv. (Sell u. Dootaan) 1300. — Gemenge, Verb. mit Propion-, Essig- u. Ameisens. bei d. Destillation (André) 343. — Verb. mit Ameisens. u. Essigs. (André) 1060.
 Pyridinderivate (Lipp) 1124.
 Pyridine, acetylierte (Knoevenagel u. Buschhaupt) 1280.
 Pyridinguajakolat, physiol. Wirkg. (Tunnicliffe) 789.
 Pyridinreihe, Synthesen (Knoevenagel und Fries) 1121. 1122. — (Knoevenagel und Buschhaupt) 1280.
 Pyridinwismutjodid (Prescott) 742.
 Pyridochinon (Kudernatsch) 250.
 Pyrit, Zersetzungsprodd. (Lacroix) 1116.
 Pyrogallol (Peratoner u. Vitale) 1053.
 Pyrogalloloxyd (Merck) 857.
 Pyrogullolsulfophthalen (Sohn) 1106.
 Pyrolusit nach Calcit (Döll) 77.
 Pyromucylessigsäureäthylester (Bouveault) 327.
 Pyroweinsäure, alkylierte Imide (Kling) 328.
 Pyrrodiazolderivate, Krystallographie (Millosevich) 238.
 Pyrrolinderivate (Lipp) 1124.
 Pyrrolinderivate (Lipp) 1124.
 Pyruvinsäure, Farbrkk. (Simon) 985.
 Quarz Doppelplatte (Stöber) 76.
 Quecksilber, Einw. d. Schwefels. (Berthelot) 86. 312. — Einw. v. Schwefelsäure (Pitman) 709. — elektrolytische Trennung v. Kupfer (Revay) 414. 582. — Bkk. mit konzentrierter Schwefelsäure (Baskerville u. Miller) 85.
 Quecksilberchlorid, Einw. v. Arsenwasserstoff (Partheil u. Amort) 1096.
 Quecksilberdämpfe, Spannkraft (Pfaundler) 303.
 Quecksilberjodid, intermediäres, Nichtexistenz (François) 85.
 Quecksilberjodür, amorphes (François) 236.
 Quecksilbermengen, Entnahme (Meyer) 1243.
 Quecksilbermonophenylchlorid (Gillmeister) 126.
 Quecksilberoxydsalze, Best. (Vanino und Treubert) 144.
 Quecksilbersalze (Vanino u. Treubert) 689.
 Quelle, heilige, in Mekka (Greshoff) 137.
 Quellwasser, Zinkgehalt (Richards) 399.

- Quercetin (Perkin) 844. — (Dunstan und Henry) 850. — Methyläther (Perkin u. Wood) 1300.
- Racemin** (Ladenburg) 914.
- Racemische Verbb., Spaltung durch opt. aktive Körper** (Marckwald u. Chwollas) 1093.
- Raffinose, Nitrierung** (Will u. Lenze) 443.
- Rahm, Nachw. v. Gelatine** (Stokes) 224.
- Ramalsäure** (Hesse) 1302.
- Raspit v. Brokenhill** (Hlawatsch) 79.
- Rauchdichtebestimmung, kolorimetrische** (Fritzsche) 794.
- Rauchfleisch, Imitation** (Kellermann) 1146.
- Rauchgasanalyse** (Holarek) 630.
- Rautenöl** (Gerber) 122.
- Reaktion, Friedel-Crafts'sche** (Gardeur) 438.
- Reaktionen, begrenzte Schnelligkeit** (Müller) 1259. — chem., Nichtumkehrbarkeit (Colson) 171. — Einfl. d. Temperatur (Colson) 1089.
- Reaktionsgeschwindigkeit gasförmiger Systeme** (Cohen) 972.
- Rechtswinsäure, Umwandlung** (Holleman) 980.
- Reduktion organ. Verbb. auf elektrolytisch-chem. Wege** (Kellner) 539*.
- Reduktionskölbchen, Heberverschluss** (Contact) 1049.
- Refraktometer** (Tornoš) 270; (Werder) 531; (Huggenberg) 756. — in d. Wachsunters. (Werder) 477.
- Reibung organ. Fl., innere** (Bottazzi) 83.
- Reinigungsfähigkeit** (Mürbe) 648*.
- Reliefs, Nachbilden** (Rieder) 647*.
- Resacetophenonmonoäthyläther** (Emilewicz u. v. Kostanecki) 1186.
- Reservestoffe, ölige, Bildg. in d. Samen u. d. Früchten** (Gerber) 62.
- Resorcin** (J. Meyer) 44.
- Resorcincarbonat** (Einhorn u. Lindenberg) 1023.
- Resorcindikohlensäuredipiperidid** (Einhorn u. Lindenberg) 1023.
- Resorcinkohlensäurepiperidid** (Einhorn und Lindenberg) 1023.
- Resorcinsulfophtalein** (Sohon) 1106.
- Reststrom, Theorie** (Salomon) 820.
- Retenchinon** (Valeur) 1191.
- Reuniol** (Gerber) 122.
- Rhabarberextrakt, Unters.** (Schröder) 350.
- Rhabarberwein, Unters.** (Schröder) 350.
- Rhamnose** (Arnaud) 512.
- Rhamnosetetranitrat** (Will u. Lenze) 442.
- Rhizocarpsäure** (Hesse) 1137.
- Rhizoninsäure** (Hesse) 1137.
- Rhizonsäure** (Hesse) 1137.
- Rhodamindialkylamide, Darst.** (Farbwerke) 357*. 543*.
- Rhodinol** (Gerber) 122; (Schimmel und Co.) 259. — Ester u. Pseudoester (Erdmann) 892.
- Rhodinolfrage** (Poleck) 463; Bertram und Gildemeister) 1112.
- Rhodiumbasen** (Jörgensen) 773.
- Riechstoffe, natürl. u. künstl.** (Gerber) 121.
- Rindfleisch, Nährwert** (Förster) 1145.
- Ringbildung, Einfl. d. Konst.** (Scholtz) 1108.
- Ringe, kondensierte, mit Paraverkettung** (Ladenburg u. Herz) 339.
- Roccellarsäure** (Hesse) 1303.
- Roccellinin** (Hesse) 1303.
- Rocellsäure** (Hesse) 1302.
- Rodinal** (Heilbronner) 289.
- Röstreaktionsverfahren für Schwefelbleierz** (Huntington u. Heberlein) 648*.
- Röstvorrichtung** (Talmone) 424*.
- Röhren, Darst. durch elektrolytische Metallniederschläge** (Elmore) 1068*.
- Rohfaser, Best. in Futter- und Nahrungsmitteln** (König) 420.
- Rohrzucker, Best.** (Ling) 963. — Bildung aus Dextrose in d. Zelle (Grüss) 1235.
- 785. — Oktonitrat** (Will u. Lenze) 443.
- Rohsaft, Vorseiden** (Ragot) 592*.
- Rohzucker, Zus.** (Leather) 1138. — Refination (Langen's Erben) 232*.
- Roggen, Gummi** (Ritthausen) 36.
- Rosenöl** (Gerber) 122; (Schimmel & Co.) 991. — Bestandteile (Bertram u. Gildemeister) 465. — Prüfung (Dietze) 223.
- 1001; (Raikow) 744.**
- Rosindulin, Das fünfte Isomere** (Kehrmann u. Feder) 56.
- Rosindulinchlorid** (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 54.
- Rosinduline** (O. Fischer und Hepp) 718; (Kehrmann) 1275.
- Rosindon** (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 54.
- Rosmarinöl** (Gildemeister u. Stephan) 513; (Duyk) 784. — Dalmatiner (Schimmel & Co.) 258.
- Rostschutzfarbenanstriche, Prüfung** (Anders) 1041.
- Rostschutzmittel** (Treumann) 179. 435.
- Rotationsapparat** (Schultze) 427.
- Roterden** (Passarge) 408.
- Rubidiumhydroxyd, Dielektrizitätskonstante** (Dewar u. Fleming) 546.
- Rubidiummonofluorphosphat** (Weinland u. Alfa) 600.
- Rubidiumtrinitrid** (Dennis u. Benedict) 875.
- Rübenharzsäure** (Andrik u. Votocek) 621.
- 991.**
- Rübensäfte, Dunkelfärbung** (Gonnermann) 1246.
- Rübensaft, harzartige Substanz** (v. Lippmann) 1200.
- Rübenschnittzel, rinnenförmige, Darst.** (Kriegel) 232*.
- Rübenschwemmen** (May) 592*.
- Rückflusalkühler** (Sudborough u. Feilman) 425.
- Rührapparat** (Schultze) 427.
- Rührwerk** (Barth) 1086*.

Rum, Methylalkohol als Bestandteil (Geerligs) 642. 643.

Rundofen mit Feuerungsresten (Janitz) 1184*.

Runkelrüben, Verfütterung (Kellner und Andrä) 792. 1242.

Ruthenyanide, neue (Howe u. Campbell) 554.

Sacchareine (Monnet u. Koetschet) 259.

Saccharimeterskalen (Sidersky) 473.

Saccharin, Darst. (Soc. Chim. des Usines etc.) 540*. — Krystallform (Brugnattelli) 17. — Darst. (Farbenfabr.) 1224*.

Saccharose, Best. (Ling) 963. — Best. im Weine (Bornträger) 802. — Inversion mittels W. (Rayman u. Sule) 608.

Säugling, Ammoniakausscheidung (Czerny und Keller) 73. — Ernährung (Rubner, Heubner, Bendis, Winternitz u. Wolpert) 345. — Wachstumsgeschwindigkeit (Pröschner) 345.

Säure, Bes. im Wein (Bernard) 641. — $C_6H_7NO_4$ (Graebe u. Trümper) 841. —

$C_6H_{10}O_4$ (Crossley u. Perkin jr.) 508. —

$C_6H_{11}O_4$ (Schryver) 511. — $C_6H_{10}O_4$

(Crossley u. Perkin jr.) 107. — $C_{18}H_{30}O_5$

(Bentley u. Perkin jr.) 509. — $C_{27}H_{44}O_2$

(Darmstädter und Lifschütz) 603. —

$CH_3CH_2CH_3$

(Sprankling) 24. —

$COOH.CH_2CH_2$

$COOH.CH.CO.CH_3$

(Sprankling) 24. —

$COOH.CH.C_2H_5$

ungesättigte, $C_6H_{10}CO_2H$ (Crossley und Perkin jr.) 107.

Säureamid v. $C_6H_5O_2.NH_2$, Krystallform (Redlich) 556.

Säurecyanide, organ., neue Bildungsweise (Claisen) 1266.

Säuren, aromatische, Jodsubstitutionsprodd. (Seidel) 1018. — Bezieh. d. Geschmacks zu ihrem Dissociationsgrad (Richards)

704. — Einw. v. N (Berthelot) 881. —

ungesättigte, Umlagerungen (Fittig) 451.

Ursachen der gegenseitigen Ersetzung (Colson) 878.

Safraninazofarbstoffe (Farbwerke) 871*. — basische, Färben von Halbwolle (Farbwerk) 231*. — Darst. (Cassella u. Co.)

870*.

Safraninazonaphtole (Farbenfabriken) 814*.

Safranine (O. Fischer u. Hepp) 718.

Safrol (Vaubel) 43.

Saftgewinnung aus Trauben (Prinz) 872*.

Salicylaldehyd (Seidel) 1018.

Salicylaldehydbromtolylhydrazon (Hewitt u. Pope) 570.

Salicylsäure, Anilide (Noelting) 57. — Kondensationsprod. mit Galluss. (Doebner) 229*.

Salicylsäuremethylester (Merck) 857. — Best. (Kremers u. James) 1070. — Vork. (Kremers u. James) 991.

Salicylsäurereihe, thermochem. Unterss. (Rivals) 172.

Salicylsulfosäure als Reagens auf Albumin im Harn (Stein) 225.

Salicylsopolein (Luboldt) 1197.

Salitannol 133.

Salmiakgeist, Darst. aus Gasw. (Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktienges.) 648*.

Salol, Rk. 222.

Salophen, Wirk. (Goldmann) 267.

Salpeter (Darapsky) 526. — Best. v. Perchlorat (Selckmann) 632.

Salpeterpilz (Hartleb und Stutzer) 268. — (Gaertner) 682. 749; (Fraenkel) 683; (Krüger) 900.

Salpeters., Aufnahme (Schneidewind) 522. — Dielektrizitätskonstante (Dewar und Fleming) 546. — elektrische Leitfähigkeit (Veley u. Manley) 428. — Erkennung in d. Milch durch Formaldehyd (Fritsmann) 218.

Salpetrige Säure, gasvolumetrische Best. (Riegler) 139.

Salze, Reinigen (Baker) 1183*.

Salzlösungen, Kompressibilität (Gilbant) 83.

Salzsäure, freie, Nachw. im Mageninhalt (Winkler) 348. — Gewinnung (Schwarz u. Weishut) 1182*. — Prüfung (Klar) 222.

Salzsäuremethode, Goldenberg'sche (Möslinger) 1209.

Sambesischwarz (Reverdin) 867.

Sambuk-Roob, Rk. (Cepellini) 861.

Sammler, s. Akkumulatoren. — elektrische (Boehrer u. Sohn) 986*. — Elektrode (Schneider) 483*. — Gitterplatte (Majert) 292*.

Sammelbatterien, Aufnahme der positiven Elektrode (de Contades) 159*.

Sammlerelektroden, Darst. (Marschner u. Co.) 648*. — Traggestüst, für (Elektrizitäts-Ges. Triburg) 1180*.

Sandelholzöl (Schimmel u. Co.) 991. — ostindisches (Duyk) 513.

Sapphire in Montana (Kunz) 404; (Pratt) 405.

Sarcosin (Oechsner de Coninck) 940.

Sassafrasöl (Gerber) 122; (Duyk) 621.

Satureja montana, Öl (Schimmel u. Co.) 258.

Sauerstoff, Absorption durch Kaliumpyrogallat (Berthelot) 1149. — Beginn d. Verb. mit Wasserstoff (Berthelot) 366.

Best. im W. (Florence) 474. — des im W. gelösten (Albert-Lévy u. Marboutin) 751. — Brechungsvermögen (Ramsay u. Travers) 429. — genaues Gew. (Hanssen) 307. — Gewinnung (Kassner) 1211. — auf elektrolytischem Wege (Hammer Schmidt u. Hess) 805. — Okklusion durch Palladium (Mont, Ramsay und Shields) 1166. — durch Pd (Mond, Ramsay und

- Shields) 553. — durch Platinschwarz (Mond, Ramsay u. Shields) 1159. — Serienspektrum (Runge u. Paschen) 298. Verh. bei niedrigen Drucken (Threlfall u. Martin) 174.
- Scheidebürette (Huggenberg) 756.
- Scheidetrichter (Mallmann) 489; (Spaeth) 761. — für Erwärmung (Bremer) 1291.
- Scheidung, kalte (Ragot) 592*.
- Schieferteoröle, schottische (Heusler) 190.
- Schilddrüse, Darst. eines Fermentes (Notkin) 812*.
- Schimmelpilze, Wirkung d. Ammonsalze (Tanret) 71.
- Schinus molle L. (Gildemeister u. Stephan) 513.
- Schläuche, Dichtung (Servatius) 695*.
- Schlammheber (Kirchner) 482*.
- Schlangenblut (Wehrmann) 132.
- Schlehenwasser, Beurteilung (Amthor und Zink) 279.
- Schleudermaschine (Pankrath) 1087*.
- Schleudersichtverfahren (Maiche) 482*.
- Schmelzpunkterhöhung durch Druck (Heydweiller) 1011.
- Schmieröle, Ermittlung des Flüssigkeitsgrades (Kissling) 1311. — paraffinarne, Ermittlung d. Flüssigkeitgrades (Kissling) 642. 689.
- Schmutzwasser, Reinigung (König, Haselhoff u. Grossmann) 853. — Sauerstoffprobe (Bell) 691.
- Schnellgerbverfahren (Kornacher, Diesel u. Wiese) 694*.
- Schnellfilter (Funck) 969.
- Schnitzelpresse (Bergreen) 759*.
- Schokolade, Best. d. Zuckers (Woy) 861. — Nachw. d. Stärkesubstanzen (Possetto) 418.
- Schüttelapparat, neuer (Van Rijn) 3.
- Schulversuche, chemische, Vermeiden von lästigen oder schädlichen Folgen (Brandstätter) 915.
- Schulwandtafel (Glasmachers) 359*.
- Schwefel, Best. im Eisen (Franke) 1307; im Leuchtgas (Longi) 630. — Flüchtigkeit (Porter) 916. — Gewinnung aus Schwefelwasserstoff (Carulla) 534. — Serienspektrum (Runge u. Paschen) 298.
- Schwefelfarbstoffe, Verbb. mit Alkalisulfiten (Soc. anonyms etc.) 548*.
- Schwefelkohlenstoff, Chlorierungen (Mouneyrat) 1014. — Einw. des Sauerstoffs (Berthelot) 1090.
- Schwefelmetallelektroden (Bernfeld) 547.
- Schwefelsäure, Best. im W. (Robin) 959. — Darst. (Blau) 484*. — Dielektrizitätskonstante (Dewar und Fleming) 546. — Einw. kleiner Mengen W. (Berthelot) 233; v. Wasserstoff (Berthelot) 11. 308. — freie, Best. in den Superphosphaten (Crispo) 585. — gebundene, Best. (Telle) 793; Titration (Reuter) 1307; maßanalytische Best. (Maboutin und Molinié; Maboutin) 218. — rauchende, Gehaltsbest. (Rosenlecher) 1306.
- Schwefelsilber, Leitfähigkeit (Bernfeld) 546.
- Schwefelwasserstoff, Best. minimaler Mengen in d. Luft (Lehmann) 139.
- Schwefelwismut, Leitfähigkeit (Bernfeld) 548.
- Schweflige Säure, Reduktion zu Schwefelwasserstoff (Donath) 12. — im Wein (Rieter) 644.
- Schweinefett, amerikanisches, Beurteilung (Schlegel) 275.
- Schweinefette, abnormale Jodzahlen (Fernau) 1005.
- Schweineschmalz, Nachw. fremder Fette (Cochrau) 1069.
- Schweißverfahren mit Hilfe d. elektrischen Stromes (Kalker Werkzeugmaschinenfabrik etc.) 159*.
- Scopolamin (Pinner) 679; (Schmidt) 1194. 1199; (Luboldt) 1194.
- Scopolone (Luboldt) 1197.
- Scopoligenin (Luboldt) 1196.
- Scopolin (Pinner) 679; (Luboldt) 1194.
- Scopolinmethyllumoniumchlorid (Luboldt) 1196.
- Scymmol (Hammarsten) 623.
- Scymnolschwefelsäure (Hammarsten) 623.
- Secalin (Ritthausen) 36.
- Seide, Beschwerden (Fränkel u. Fasal) 810.
- Seifenfettsäuren (Huggenberg) 756.
- Seifenschneidmaschinen (Roat & Co.) 1220*.
- Seifenstein d. Araber (Lahache) 525.
- Seile aus gerolltem Leder (Brüning) 694*.
- Sekisanin (Morishima) 254.
- Sekundärelement, geschlossenes, mit Füllhals (Monterde, Chavant & George) 1150*.
- Selen, Serienspektrum (Runge u. Paschen) 298.
- Selenate (Tutton) 77.
- Selenonaphtal (Michaelis u. Kunckell) 124.
- Selenonaphtoläthyläther (Michaelis und Kunckell) 123.
- Selenonaphtolmethyläther (Michaelis und Kunckell) 123.
- Selenophenol (Michaelis u. Kunckell) 123.
- Selenosulfarsenate, kristallographische (Melczer) 12.
- Selenverbindungen, organ. (Michaelis und Kunckell) 123.
- Selenylresorcin (Michaelis und Kunckell) 124.
- Semicarbazid, Kondensation mit β -Diketonen (Bouveault) 462.
- Senföhl, Best. (Haselhoff) 1070.
- Sesamkuchen, Wrkg. auf d. Milchsekretion u. Butterqualität (Ramm u. Mintrop) 1139.
- Sesamöl, Erkennungsmittel für Margarine (Raumer) 148. — Nachw. in Margarine u. Butter (Soltsien) 224. 1069.
- Sesamölreaktion bei Naturbutter (Scheib) 147.

- Sesamöl-Tränke, Wrkg. auf d. Milchsekretion u. Butterqualität (Ramm u. Mintrop) 1139.
- Sesquicarbonylchloropalladit (Fink) 775.
- Sesquiterpens. (Beckurts u. Tröger) 679.
- Siam-Benzol (Dieterich) 1207.
- Sicherheitspipette (Zulkowsky) 971.
- Siedepunkt (Brown) 706. — wss. Lsgg., Best. im Beckmannschen App. (Marchwald u. Chwolle) 1093.
- Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verb. (Menschutkin) 597; Regelmäßigkeiten (Naumann) 549; (Menschutkin) 706.
- Siedesalz, Denaturierung mittels Melasse (Meyer) 590*.
- Siedetemperaturen isomerer Grenzverb. (Menschutkin) 702.
- Sikkative (Weger) 286. 287. 868.
- Silber, Auslaugen (Dupré) 966*. — elektroanalytische Abscheidung (Küster und Steinwehr) 1204. — elektrolytische Trennung v. Kupfer (Rey) 414. 582. — kolloidales (Lottermoser und E. von Meyer) 86. — natürliches, in Bleiglanz (Ohly) 525. — Schmelzpunkt (D. Berthelot) 601. — Trennung v. Gold (Witter u. Zuschlag) 155; (Witter) 635; (Netto) 865; nach Netto (Netto) 282.
- Silberbeläge, Überziehen mit Metallen (Höpfner) 1087*.
- Silberbromide, ammoniakalische (Jarry) 1096.
- Silbercyanamid (Lemoult) 87.
- Silberlaktat, Einw. v. Alkyljodiden (Purdie u. Lander) 930.
- Silbermalat, Einw. v. Alkyljodiden (Purdie u. Lander) 930.
- Silberpervanadat (Scheuer) 983.
- Silberreiches Blei, Gewinnung (Feit) 485*.
- Silbersulfochromit (Schneider) 367.
- Silicide, Einwrg. v. Schwefel (de Chalmot) 178.
- Silicium, Brechungs- und Dispersionsvermögen in seinen Verb. (Abati) 167. 820. — Linienspektrum (Eder und Valenta) 1095. — Nachw. (Hempel) 222.
- Siliciumtetrachlorid, Deriv. (Harold) 552.
- Silikate, Analyse (Lecclère) 221.
- Sinapinsäure (Gadamer) 500.
- Sirupe, chem. Reinigung (Sirta u. Hudec) 1247.
- Skleroklas nach Binn (Baumbauer) 77.
- Smaragd, industrielle Behandlung (Lebeau) 1245.
- Socotradrachenblut (Dieterich) 215.
- Soffionen von Toscana, Gas (Nasini, Anderlini u. Salvadori) 917.
- Soldatenbrot, Nährwert (Pannwitz) 1144.
- Soldatenkwas (Kubarew u. Tereschtschenko) 644.
- Solidago canadensis, äther. Öl (Gerber) 122.
- Somatose 134; (Brestowski) 216; (Neumann) 627.
- Sorbinoseanhydridtrinitrat (Will u. Lenze) 448.
- Sorbit, Einw. d. Weinschimmels (Bertrand) 778. 986. — Umwandlung in Sorbose durch *Mycoderma vini* (Matrot) 203. — aus Sorbit (Matrot) 203.
- Sorboseoxazon (Matrot) 204.
- Sorghum saccharatum, Wurzel (Zawodny) 523.
- Sorghumarten, Verarbeitung auf weiße Stärke (Dobrin) 592*.
- Speichelfluss bei einem Epileptiker (Gérard) 685.
- Spektralanalyse nicht leitender Verb. (de Gramont) 1154.
- Spektrometer (Tornoß) 270.
- Spermin, physiologische u. therapeutische Wrkgg. (Poehl) 267.
- Spiritus, Denaturieren mittels Acetonöle (Lang) 591*. — denaturierter, Nachw. (Loock) 1207.
- Sprengstoff (Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktienges.) 1048*. — aus Ammoniumperchlorat und brennbaren Stoffen (Carlson) 360*. — aus Kohle u. chloresäurem Kali (v. Stubenrauch) 760*. — aus Ammoniaksalpeter und Seifen (Kelbetz) 360*.
- Spreuarten, Gehalt an nicht eiweißartigen stickstoffhaltigen Stoffen (Holdefleiss) 622.
- Spritzflasche, kleine (Loczka) 763.
- Sprossenfichtenöl (Schimmel & Co.) 258.
- Spüljauche, städtische, Verarbeitung (Fleischer) 398.
- Spülvorrichtung für Hohlgefäße (Krug) 859*.
- Stärke, Best. (Wiley und Krug) 1072; in Mehl etc. (Dowzard) 906. — Bildg. in Gerste u. Malz (Grüss) 785. — Hydrolyse (Johnson) 1292. — Verb. mit Formaldehyd (Classen) 295*. — Verb. mit Acetaldehyd oder Paraldehyd (Classen) 811*; mit Formaldehyd, Jodprodukte (Classen) 229*. — Verzuckerung (Pottvin) 1228.
- Stahl, Best. d. Gesamtkohlenstoffs (Girard) 682. 684; d. Kohlenstoffs (Auchy) 1064; d. P (Ohly) 141. — Mikrostruktur (Sauveur) 1078. 1079. 1083. 1212. — Thermochemie (Campbell) 552.
- Stanzöl für keramische Zwecke (Voitländer) 159*.
- Steinsalz, Denaturierung mittels Melasse (Meyer) 590*. — kontaktmetamorphisches (Lacroix) 1116.
- Stellungsisomerie (Frankland u. Mac Crae) 929.
- Stercorin (Bondzynski u. Humnicki) 897.
- Stereochemie gesättigter Verb. (Sudborough und Lloyd) 322. — ungesättigter Kohlenstoffverb. (Sudborough u. Lloyd) 779.
- Stereopyknometer (Vogtherr) 1.
- Sterilisierapparat (Beuck) 1220*.

- Sterilisieren von Fil. in verstopften Flaschen (Ameys) 696*.
 Sterilisierflaschen (Schulz) 758*.
 Sternanisöl (Schimmel & Co.) 991.
 Stickoxyd zu Synthesen stickstoffhaltiger Verb. (W. Traube) 668.
 Stickoxydreaktion (W. Traube) 668.
 Stickoxydul, Dichte (Rayleigh) 431.
 Stickstoff, Atomgew. (D. Berthelot) 1018. — Best. (Bremer) 1290; im Boden (Kuntze) 998; nach Kjeldahl-Gunning (Wedemeyer) 416. — Beziehung zwischen dreiwertigem und fünfwertigem (Lachman) 1110. — Brechungsvermögen (Ramsay und Travers) 429. — genaues Gewicht (Hanssen) 307. — Spektrochemie (Brühl) 1155. — Verwandlung in Körpersubstanz (Atwater, Woods und Benedict) 468. — d. wässerigen Niederschläge (Anderlind) 1240.
 Stickstoffdünger aus einheimischen Quellen (König) 401.
 Stickstoffhaltige Verb., Einw. oxydierender Mittel (Oechsner de Coninck) 1019.
 Stickstoffhyperoxyd, Dissociation (Schreiber) 305.
 Stickstoffverbindungen, elektrolytische Darst. (Nithack) 647*.
 Stickstoffwasserstoffsäure, Salze (Dennis u. Benedict) 878.
 Stilben (Walther) 738.
 Stoffbahnen, Bemustern (Sharp u. Marcan) 359*.
 Stoffwechsel (Dunlop, Paton, Stockmann u. Maccadam) 787. — bei akuter und chronischer Leukämie (Magnus-Levy) 1179. — tierischer, Rolle d. Sauerstoffs (Meissl) 1179.
 Stoffwechselpathologie (Schmidt) 685.
 Stoffwechselprodukte nach Thymusfütterung (Minkowski) 1806.
 Stoffwechselversuche bei Leukämie und Pseudoleukämie (v. Moraczewski) 685. — mit Somatose u. Nutrose (Neumann) 627.
 Stolz v. Brokenhill (Hlawatsch) 79.
 Streichhölzer, schwefelfreie Zündmasse (Priester) 1048*.
 Strohart, Gehalt an nicht eiweißartigen stickstoffhaltigen Stoffen (Holdefleiss) 622.
 Stromsammler, siehe: Akkumulatoren. — Gitterträger (Pescetto) 292*.
 Strontium, Nachw. (Hempel) 222.
 Strontiumborid (Moissan u. William) 234.
 Strontiumhyposulfit, Zers. beim Erhitzen (Mourel) 601.
 Strontium-Kupfer-Ammoniumnitrit (Przybylla) 308.
 Strontium-Kupfer-Kaliumnitrite (Przybylla) 308.
 Strontiumpervanadat (Scheuer) 983.
 Strontiumruthenocyanid (Howe u. Campbell) 554.
 Strontiumsulfid, Dauer d. Phosphoresenzvermögens (Mourel) 234. — Gewinnung (Mourel) 16. — phosphoreszierendes, Eigenschaften (Mourel) 918.
 Strontiumsulfid, Zers. beim Erhitzen (Mourel) 601.
 Strontiumtrivanadat (Scheuer) 983.
 Strontiumtrinitrid (Dennis u. Benedict) 878.
 Strophantidin (Feist) 946.
 Strophantin (Kohn u. Kulisch; Feist) 946. — Darst. (Thoms) 742.
 Strychnin, Trennung von organ. Stoffen (Bailey u. Lange) 478.
 Strychninwismutjodide (Prescott) 742.
 Stüpfmaschine (Maue) 871*.
 Sturin, schwefelsaures (Kossel) 1061.
 Suberencarbonsäure (Buchner und Jacobi) 840.
 Suberylglykolsäure (Buchner u. Jacobi) 839.
 Substitution (Wald) 972.
 Südweine, Beurteilung (Fresenius) 284. — Unters. (Barth) 151.
 Süßwein, Analyse (v. Raumer) 419.
 Süßweine, Analyse (Fresenius) 1310. — Beurteilung (Fresenius) 284. — Unters. (Barth) 152.
 Sulfatzellstofffabrikation mittels Thonerde (Müllner) 1183*.
 Sulfide, Behandlung 1081.
 Sulfinsäuren, aromatische, Darst. (Farberfabriken) 813*.
 Sulfisäuretetramminkobaltammoniumsulfid (Hofmann u. Reinsch) 1163.
 Sulfisäuretetramminkobaltcyanid (Hofmann u. Reinsch) 1163.
 Sulfisäurediamminkobaltammoniumsulfid (Hofmann u. Reinsch) 1163.
 Sulfisäuretetramminkobaltverbindungen (Werner u. Grüger) 1164.
 Sulfisäurediamminkobaltbromid (Werner u. Grüger) 1164.
 Sulfisäurediamminkobaltchlorid (Werner u. Grüger) 1164.
 Sulfisäurediamminkobaltchloridchlorwasserstoff (Werner u. Grüger) 1164.
 Sulfisäurediamminkobaltsulfid (Werner u. Grüger) 1164.
 Sulfisäurediamminkobaltnitrat (Werner u. Grüger) 1165.
 Sulfisäurediamminkobaltnatriumsulfid (Hofmann u. Reinsch) 1163.
 Sulfisäurediamminkobaltsulfid (Müllner) 1183*.
 Sulfisäurediamminkobaltnitrid, Deriv. (Sobor) 1105.
 Sulfocamphylsäure (Perkin jr.) 105; (Blanc) 1279.
 Sulfochromite (Schneider) 367.
 Sulfocyanäureester, Zers. (Oechsner u. Coninck) 885.
 Sulfocyanatstoff (Oechsner de Coninck) 94.
 Sulfonale cyclischer Ketone (Wallach u. Borsche) 838.

- Sulfone, symmetrische Dibromsubstitute (Troeger u. Hornung) 391.
 Sulfonester, Zers. (Kastle, Murril u. Frazer) 329.
 Sulfonsäure $C_{14}H_{10}SO_4$ (Fritzsche) 18.
 Sulfonsäuren, aliphatische (Kohler) 20.
 Sulfonsäuren, aromatische, Amide (Schreinemakers) 378. — Bildg. (Cazeneuve u. Moreau) 462.
 Sulman-Teed-Prozess (Suman u. Teed) 534.
 Sumatra-Benzol (Dieterich) 1207.
 Sundtit (Prior u. Spencer) 1035.
 Superphosphat, Zerkleinern (Chem. Fabr., Aktienges.) 648*. 1184*.
 Superphosphate, Best. d. freien Schwefels. (Crips) 585. — Best. d. Phosphors. (Böttcher) 863.
 Sylvan, Aufspaltung zum Aldehyd d. Lävulins. (Harries) 448.
 Syndiazocyanide (Hantzsch und Schmiedel) 1176.
 Syringasäure (Gadamer) 500.
- Tabak, Chemie (Kissling) 349.
 Takadiastase (Strauss u. Stargardt) 789.
 Talklager d. St. Lawrence County (Smith jr.) 405.
 Tangarten, technisch wichtige org. Stoffe (Krefting) 590*.
 Tannalbin, Wertbest. (Tambach) 222.
 Tannennadelöle (Gerber) 122.
 Tannin, Best. (Aglot) 801; (Aweng) 641. — optisches Verh. (Walden) 299.
 Tanninsubstanzen, Extraktion (Parker) 948.
 Tannon 184; (Brestowski) 216.
 Tartrate, neues Ferment (Grimbert und Ficquet) 682.
 Tartrazin, gemischtes (Gnehm u. Benda) 458.
 Tartrazine (Gnehm und Benda) 458.
 Tautomerie (Schaum) 1092.
 Teerbildung, Theorie (Heusler) 190.
 Teerfarben, Nachw. v. As (Ortmann) 998.
 Teerfarbstoffe (Teixeira) 288. 536. 965.
 Tellur, jodometr. Best. (Norris u. Fay) 1149.
 Telluroanisolnitrat (Rust) 124.
 Tellurminerale (Muthmann u. Schroeder) 78.
 Tellurophenetolnitrat (Rust) 125.
 Tellurplatin (Roessler) 313.
 Tellurtetrachlorid (Rust) 124.
 Tellurverbindungen, organ. (Rust) 124.
 Temperatur, Fernanzeigen (Lorenz) 646*.
 Temperaturen erwärmter Fll., Kontrollieren (Nielsen) 291*.
 Temperofen (Schnee) 484*.
 Tenalin 1062.
 Terebenglycerin 217.
 Terebinsäure, Synthese (Blaise) 558. 985.
 Terephthalsäure (Lipinsky) 1231.
 Terpene (Gardner u. Cockburn) 575. 1112. — Struktur (Tolloczko) 105. — Verb. mit Alkalisalicylaten (Duyk) 892.
- Terpentinhydrochlorid (Gardner u. Cockburn) 575.
 Terpentinöl (Duyk) 783. — zolltechnische Prüfung (Evers) 865.
 Terpenylacetat (Schimmel & Co.) 258.
 Terpinennitrit (Wallach u. Laufer) 572.
 Terpineol (Schimmel & Co.) 991.
 Tertiäre Mischungen (Bancroft) 706.
 Tetraäthylammoniumchlorid, Lösungsausdehnung (Schiff u. Monsacchi) 170.
 Tetraäthylamidodioxydichlortriphenylmethan (Gnehm u. Schüle) 563.
 Tetraäthylaminobenzhydrol (Klages und Allendorff) 1233.
 Tetraäthylaminoglyoximphenyläther (v. Pechmann u. Schmitz) 729.
 Tetraäthylmethylphenylrosanilinchlorhydrat (Cazeneuve) 245.
 Tetrabromäthylbenzol (Klages und Allendorff) 1233.
 Tetrabromäthylen (Nef) 368.
 Tetrabromdiacetyldicyanhydrin (Keller u. Maas) 24.
 Tetrabromdimethylbutan (Wheeler) 710.
 Tetrabromfluorescein, Fluoreszenz (Meyer) 6.
 Tetrabromgeraniol (Flatau u. Labbé) 463.
 Tetrabromhydrochinon (Bodroux) 1294.
 Tetrabromkolatannin (Knox und Prescott) 579.
 Tetrabromkresol (Bodroux) 1294.
 Tetrabrommorin (Herzig) 676.
 Tetrachloranilin (Hentschel) 718.
 Tetrachlorbenzol (Thomas) 1229.
 Tetrachlorbetol (Curatolo) 935.
 Tetrachlorbrenzkatechin (Menke u. Bentley) 1055.
 Tetrachlorechinolin (Edinger) 49.
 Tetrachlordiketotetrahydronaphtalin (Zincke u. Egly) 1056.
 Tetrachlorkohlenstoff (Mouneyrat) 882.
 Tetrachlornaphtylbenzoat (Curatolo) 935.
 Tetrachlornitropropan (Henry) 193.
 Tetrachlortetrabromfluorescein, Fluoreszenz (Meyer) 6.
 Tetrachlortetrajodfluorescein, Fluoreszenz (Meyer) 6.
 Tetracetyläthyltetrabrommorin (Herzig) 676.
 Tetracetylhexabromkolatannin (Knox und Prescott) 579.
 Tetracetylhydrazid (Cuneo) 38.
 Tetracetylhydrazid (Cuneo) 39.
 Tetracetylnorguajakharzsäure (Herzig und Schiff) 680.
 Tetradymit (Muthmann u. Schroeder) 78.
 Tetrahydrochinaldin (Delépine) 989.
 Tetrahydrochinolin (Delépine) 989.
 Tetrahydrochinolinphosphin (Michaelis und Grossheim) 1284.
 Tetrahydrochinolinphosphinoxid (Michaelis u. Grossheim) 1284.
 Tetrahydrochinolinphosphinsulfid (Michaelis u. Grossheim) 1284.
 Tetrahydroisochinolin (Delépine) 1032.

- Tetrahydronaphtochinon (Jacobson u. Turnbull) 1268.
 Tetrahydronaphtoldiazobenzol (Jacobson u. Turnbull) 1268.
 Tetrahydropyrronderivate, Umwandlung (Petrénko-Kritschenko u. Plotnikoff) 42.
 Tetraiodfluorescein, Fluoreszenz (Meyer) 6.
 Tetramethylammoniumjodid (Harries und Haga) 461.
 Tetramethylammoniumwismutjodid (Prescott) 742.
 Tetramethyldiamidobenzidin (Noelting und Fourneau) 240.
 Tetramethyldiamidobenzindindijodmethylat (Noelting u. Fourneau) 241.
 Tetramethyldiamidobenzolsulfanilid (Pinnow u. Wegner) 377.
 Tetramethyldiamidobenzophenon, Derivate (Grimaux) 1105.
 Tetramethyldiamidocarbanilid (Pinnow u. Wegner) 377.
 Tetramethyldiamidophenylharnstoff (Pinnow u. Wegner) 377.
 Tetramethyldiamidophenylurethanpikrat (Pinnow u. Wegner) 377.
 Tetramethyldiamidosulfocarbanilid (Pinnow u. Wegner) 377.
 Tetramethyldiamidoxanthon, Fluoreszenz (Meyer) 9.
 Tetramethyldiaminobenzhydrol (Klages u. Allendorff) 1233.
 Tetramethyldiaminobenzophenon (Klages u. Allendorff) 1233.
 Tetramethyldiaminodioxyglyoximphenyläther (v. Pechmann u. Schmitz) 729.
 Tetramethyldiaminodiphenylmethanphenylsulfon (Hinsberg) 123.
 Tetramethyldiaminodiphenylthioketon (Weinmann) 1029.
 Tetramethyldiaminoglyoxaldianil (v. Pechmann u. Schmitz) 728.
 Tetramethyldiaminoglyoximphenyläther (v. Pechmann u. Schmitz) 728.
 Tetramethyldihydrochinolin (Piccinini) 1060.
 Tetramethyldicarbonsäureäthylester (Haworth u. Perkin jr.) 829.
 Tetramethyldicarbonsäuren (Haworth u. Perkin jr.) 829.
 Tetramethylentetracarbonsäureäthyläther (Haworth u. Perkin jr.) 829.
 Tetramethylharnsäure (Em. Fischer) 324.
 Tetramethylphenylendiamin (Meyer) 44.— Deriv. (Pinnow u. Wegner) 377.
 Tetramethylphenylendiaminazobenzolsulfosäure (Pinnow u. Wegner) 378.
 Tetramethyltetrahydrochinolin (Piccinini) 1061.
 Tetramethylthioanilin (Weinmann) 1029.
 Tetramethylureidin (Em. Fischer) 325.
 Tetramindiaquodiamminkobaltsalze, anhydrobasische (Jørgensen) 773.
 Tetramminkobaltsulfite (Hofmann und Reinsch) 1162.
 Tetranitroäthan, Kaliumsalz (Scholl und Brenneisen) 1166.
 Tetranitroäthankalium (Scholl und Brenneisen) 1167.
 Tetranitrofluorescein, Fluoreszenz (Meyer) 6.
 Tetraoxybenzophenon (Noelting u. Meyer) 46.
 Tetraoxyphenylnaphtylketon (Noelting u. Meyer) 46.
 Tetraoxyxanthendicarbonsäure (Möhlau u. Kahl) 717.
 Tetraphenylbenzol (Lehmann) 889.
 Tetraphenylpentamethen (Carpenter) 889.
 Tetraphenyltetrazoliumchlorid (Wedekind) 847.
 Tetraphosphornitrilchlorid (Stokes) 14.
 Tetrazinderivate, Darst. (Jungbunn) 728.
 Tetrazodiphenylchlorid (Castellaneta) 99.
 Tetrazodiphenylchlorid, Einw. auf Benzol (Castellaneta) 99.
 Tföl (Lahache) 525.
 Thallium, Verh. gg. Schwefelwasserstoff (Loczka) 657.
 Thee, Caffeingehalt u. Güte (Graf) 581.
 Theeöl (Gerber) 122; (Schimmel & Co.) 991.
 Theobromin, neuer Abbau (Em. Fischer u. Frank) 40. — Deriv. (Brunner u. Leine) 39. — Löslichkeit (Brissemore) 780.
 Theobrominsäure (Em. Fischer u. Frank) 40.
 Theodolitgoniometer (Stöber) 77.
 Theophyllin (Pommerehne) 1132.
 Theorie, Jakowkin's (Tanatar) 491.
 Thermen v. Abano, Gas (Nasini, Anderlini u. Salvadori) 917.
 Thermodynamik d. Verteilung (Stechukarew) 1156.
 Thermometer mit Kompensierung d. thermischen Nachwirkg. (Müller) 361.
 Thermoregulator (Friedrichs) 3.
 Thëursäure (Em. Fischer u. Frank) 41.
 Thiazinfarbstoff, blauer, Darst. (Farbwerke) 358*.
 Thiazinfarbstoffe, blaue, Darst. (Farbwerke) 370*.
 Thimianöl (Gerber) 123.
 Thioamidverbindungen (Oechsner de Coninck) 940.
 Thiochinanthren (Edinger) 49.
 Thioessigsäure (Fawlelaki) 1107.
 Thioessigsäure als Ersatz für Schwefelwasserstoff (Dietze) 750.
 Thioharnstoffderivate (Andreasch) 613.
 Thionin, Fluoreszenz (Meyer) 11.
 Thionol, Fluoreszenz (Meyer) 11.
 Thionolin, Fluoreszenz (Meyer) 11.
 Thionylanilin (Michaelis u. Peton) 1232.
 Thionylnaphtylamin (Michaelis und Peton) 1233.
 Thionylphenylendiamin (Michaelis u. Peton) 1233.
 Thionylpseudocumidin (Michaelis u. Peton) 1233.

- Thionyltoluidin (Michaelis u. Peton) 1283.
 Thionylxyloidin (Michaelis u. Peton) 1283.
 Thiopurine (Em. Fischer) 831.
 Thomaschlacke, Wrkg. (Meissl u. Reitmair) 523.
 Thomasschlacken (Petermann u. Graftian) 402.
 Thon, Darst. v. Bekleidungsplatten (Vlček) 1184*.
 Thonerde, essigsäure, Doppelverb. mit essigsäuren Alkalien (Athenstädt) 540*.
 Thonwaren, Bedrucken (Grundy u. Lingard) 486*.
 Thorerde, Trennung v. d. Ceriterden (Wyrouboff u. Verneuil) 599. 905. — Trennung v. Ceroyd (Hintz u. Weber) 144.
 Thorium (Boudonard) 495. — äpfelsäures (Haber) 658. — Atomgew. (Brauner) 918. — Chemie (Brauner) 918. — citronensäures (Haber) 658. — weinsäures (Haber) 658.
 Thoriumacetat (Haber) 658.
 Thoriumchromat (Haber) 657.
 Thoriumformiat (Haber) 658.
 Thoriumhydrat, Nachw. (Possetto) 635.
 Thoriumoxalat (Glaser) 770.
 Thymochinon (Oliveri-Tortorici) 377. — thermische Unterss. (Valeur) 207.
 Thymochinonoxim (Valeur) 1232.
 Thymolbenzoat (Peratoner und Coronedi) 1053.
 Thymoljodid 1063.
 Thympheochinon (Biltris) 887.
 Thyreoidin (Notkin) 812*.
 Thyrogen (Blum) 992.
 Tintometer (Procter u. Parker) 586.
 Titan in Schlempekohle (v. Lippmann) 354.
 Titanchlorid, Einw. auf organ. Verb. (Kling) 890.
 Titansäure, Verb. mit d. Chroms. (Blondel) 879.
 Titrieranalyse, Anw. normalen Natriumoxalats (Sörensen) 138.
 Toly (Auwers u. Fritzweiler) 198. 199.
 Tolyssäure (Auwers und Fritzweiler) 198. 199.
 Tolimidazol (v. Nimentowski) 331. 332.
 Toluaposafranin (Kehrmann) 1275.
 Toluchinon, thermische Unterss. (Valeur) 207.
 Toluchinondioximidochlorid (Oliveri-Tortorici) 376.
 Toluchinoximidchlorid (Oliveri-Tortorici) 376.
 Toluidin, phenylsulfaminsäures (Michaelis und Peton) 1282. — tolylsulfaminsäures (Michaelis u. Peton) 1283. — Verb. mit Salzen (Tombeck) 989.
 Toluidindinitronaphtol (Norton u. Smith) 390.
 Toluidinsulfoamid (Moale) 1109.
 Toluol (Gardeur) 438.
 Toluolazonaphtylamin (Michaelis u. Peton) 1283.
 Toluolazoxydimethylamidobenzol (Bülow u. Wolfs) 942.
 Toluolazoxydimethylaminobenzol (Bülow u. Wolfs) 942.
 Toluolazopseudocumol (Michaelis u. Peton) 1283.
 Toluolazotoluol (Michaelis u. Pepton) 1288.
 Toluolazoxylol (Michaelis u. Peton) 1288.
 Toluolsulfamid (Moale) 1109.
 Toluolsulfinsäure (Hälssig) 47. — Abkömmlinge (Meyer u. Jenichen) 48. — Hydroxylaminderivv. (Meyer u. Naecke) 48.
 Toluolsulfochlorid, Darst. (Majert u. Ebers) 542*.
 Toluolsulfonamid (Hälssig) 48.
 Toluolsulfonsäure (Bonomi, da Monte und Zoos) 307.
 Toluolsulfoxyd (Hälssig) 47.
 Toluolthiosulfonsäure (Troeger u. Grothe) 392.
 Toluphenazonium (Kehrmann) 1274.
 Toluosafranin (Kehrmann u. Vetter) 1271.
 Toluylbenzoessäure (Guyot) 210; (Limpricht) 504.
 Toluylbenzoäcetanhydrid (Limpricht) 505.
 Toluylbenzoessäuremethylester (Limpricht) 504.
 Toluylbenzoylchlorid (Limpricht) 504.
 Toluylbenzylamin (Boeseken) 95.
 Toluylbenzylisotriazoxol (Boeseken) 94.
 Toluylchlorid, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.
 Toluylidihydroisindol (Scholtz) 843.
 Toluylendiharnstoff (Snape) 945.
 Toluylendiphenylsemicarbazid (Snape) 945.
 Toluylisotriazoxolanilid (Boeseken) 94.
 Toluylphenylhydrazin (Boeseken) 95.
 Toluylphenylisotriazoxol (Boeseken) 94.
 Toluylphenyltriazoxol (Boeseken) 95.
 Toluyltoluidin (Boeseken) 95.
 Toluyltolylisotriazoxol (Boeseken) 94.
 Toluylxylylisotriazoxol (Boeseken) 94.
 Toluylallyldisulfon (Troeger und Hornung) 392.
 Toluylazocarbamid (Young u. Stockwell) 945.
 Toluylidiphenylmethan (Guyot) 211.
 Toluylidiphenylmethancarbonsäure (Guyot) 211.
 Toluylhydroxylamin (Michaelis und Peton) 1282. — Einw. auf aromatische Thionylamine (Michaelis u. Peton) 1282.
 Toluylmethylantracen (Limpricht) 503.
 Toluylmethylantranol (Guyot) 210; (Limpricht) 503.
 Toluylmethyloxanthranol (Guyot) 210; (Limpricht) 503.
 Toluylphenylsulfon (Newell) 1195.
 Toluylpiperidinphosphin (Michaelis und Freundlich) 1285.
 Toluylameicarbazid (Young und Stockwell) 945.
 Toluylsulfonpropylensulfid (Troeger u. Hornung) 391.

- Tolylsulfonpropylthioglykolamyläther (Troeger u. Hornung) 392.
- Tolylsulfonsäure (Bonomi da Monte u. Zoso) 307.
- Tolyltriazol (Boeseken) 95.
- Toninervin 1062.
- Torf, Gärungsvers. (v. Feilitzen u. Tollens) 35. 444. — Gehalt an Pentosanen (v. Feilitzen u. Tollens) 35. 444. — Imprägnierung (Hasseltmann und Sonnemann) 1222*. — Zus. (v. Feilitzen) 521.
- Toxalbumine (Brieger u. Uhlenhuth) 950.
- Toxine, Einfl. d. Organismus (Metschnikoff) 132.
- Trapa natans, Anhäufung v. Eisen in d. Früchten (Mayer) 344.
- Traubenbeere, Übersug (Blümml) 1178.
- Traubenzucker, Analyse (Pffüger) 420. — Best. (Riegler) 800.
- Trehaloseoktonitrat (Will u. Lenze) 443.
- Triacetonalakadiamin (Harries u. Lehmann) 34.
- Triacetonamin, Einw. v. Brom (Pauly) 1126; (Harries u. Lehmann) 38.
- Triacetondihydroxylamin (Harries u. Lehmann) 33; (Harries u. Jablonsky) 932.
- Triacetondihydroxylaminanhydrid (Harries u. Lehmann) 33.
- Triacetonhydroxylamin (Harries und Lehmann) 34.
- Triacetylisobutylhydroxylamin (Piloty und Ruff) 609.
- Triacetylmethylolhydroxylaminopropandiol (Piloty u. Ruff) 609.
- Triacetylmethylolnitropropandiol (Piloty u. Ruff) 609.
- Triacetylnitroisobutylglycerin, tertiäres (Piloty u. Ruff) 609.
- Triacetyltriamidobenzol (Flesch) 667.
- Triäthylpropan (Em. Fischer und Giebe) 324.
- Triäthylaminchlorhydrat, Lösungsausdehnung (Schiff u. Monsacchi) 170.
- Triäthylidendiphenylhydrazin (Causse) 728.
- Triäthylisocyanurat (Lemoult) 204.
- Triamidobenzolchlorhydrat, symmetrisches (Flesch) 667.
- Trianisylstibin (Löföf) 125.
- Trianisylwismutdibromid (Gillmeister) 127.
- Triazin, Di- und Trisulfoss. (Noelting und Wegelin) 60.
- Tribenzalmethylhydrazin (Harries u. Haga) 461.
- Tribenzamid (Wheeler, Walden u. Metcalf) 569.
- Tribromacetanilid (Jackson u. Gallivan) 939.
- Tribromacetyloxytropinon (Willstätter) 117.
- Tribromanilin (Jackson u. Gallivan) 939; (v. Pechmann u. Schmitz) 944.
- Tribrombenzoesäure, Esterifizierung (Wegscheider) 172.
- Tribrombenzoesäuremethylester (v. Pechmann) 935.
- Tribrombenzol (Matthews) 834. — Deriv. (Jackson u. Gallivan) 939.
- Tribromdinitrobenzol (Jackson u. Gallivan) 940.
- Tribromglyoximphenyläther (v. Pechmann u. Schmitz) 944.
- Tribromhomobrenzkatechin (Cousin) 1025.
- Tribromjodäthylen (Nef) 369.
- Tribromkolatannin (Knox u. Prescott) 579.
- Tribrommethylechinon (Cousin) 1025.
- Tribromnaphtalin (Claus u. Jäck) 577.
- Tribromnaphtylamin (Claus u. Jäck) 577.
- Tribromnitracetanilid (Jackson u. Gallivan) 940.
- Tribromnitranilin (Jackson und Gallivan) 939.
- Tribromnitroäthylen (Scholl u. Brenneisen) 1167. 1168.
- Tribromnitrophenetol (Jackson u. Gallivan) 940.
- Tribromphenylurethan (Jackson u. Gallivan) 939.
- Tribromsalol (Merck) 857. — vom F. 195°, Darst. (Rosenberg) 229°. 1251°.
- Tribromtriacetonamin (Pauly) 1126.
- Tribromtrinitroäthan (Scholl u. Brenneisen) 1166.
- Tricalciumphosphat, Löslichkeit (Joffe) 1263.
- Tricetylamin (Norris u. Kimberley) 562.
- Trichloracetnaphtalid (Claus u. Jäck) 577.
- Trichloracetophenoncarbonsäure (Zincke u. Egly) 1058.
- Trichloracetophenyldichloressigsäure (Zincke u. Egly) 1058.
- Trichloracetylchlorid, Bildungs- und Verbrennungswärme (Rivals) 173.
- Trichloräthan (Gardeur) 438.
- Trichlorakrylsäure (Zincke u. Rhode) 606.
- Trichloranilin (Hentschel) 13.
- Trichloranisol (Löföf) 126.
- Trichlorbenzol (Thomas) 1229.
- Trichlorbenzophenon (Matthews) 1178.
- Trichlorbetol (Ouratolo) 935.
- Trichlorbrenzkatechin (Cousin) 616. 1023.
- Trichloressigsäureamid, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Rivals) 173.
- Trichlorguajakol (Peratoner und Ortolera) 1054.
- Trichlorguajakolbenzoat (Peratoner u. Ortolera) 1054.
- Trichlorisochinolin (Edinger) 49.
- Trichlormethylanilin (Hentschel) 13. 715.
- Trichlormethylechinon (Cousin) 1025.
- Trichlornaphtalin (Claus u. Jäck) 577.
- Trichlornaphtylamin (Claus u. Jäck) 577.
- Trichloroxypropylphthalazin (Gabriel u. Eschenhach) 339.
- Trichlorphenol (Hentschel) 718.
- Trichlorpurin, Darst. (Boehringer & Söhne) 1252°.
- Trichlorpyrogallol (Peratoner und Vial) 1054.

- Triglyceride, Zers. durch verdünnte Säuren (Geitel) 1017.
- Trigonellin (Pictet u. Süssdorff) 677. — in d. Samen v. *Strophantus Kombé* (Thoms) 849. — Vork. in *Strophantussamen* (Thoms) 742.
- Trisonitrosotropan (Willstätter) 116.
- Trijodbromäthylen (Nef) 369.
- Trijodvinylnitrat (Nef) 368.
- Trikaliumcitrat, Darst. (Passon) 140.
- Trikaliumdifluordisulfat (Weinland u. Alfa) 600.
- Triresolphosphin (Michaelis und Kaehne) 1286.
- Trimethyläthylen, Quecksilberverb. (Denigès) 1166.
- Trimethylamin (Demoussy) 514. — Verb. mit Ameisens. u. Essigs. (André) 1060.
- Trimethylaminacetat (André) 1060.
- Trimethylaminindinitronaphtol (Norton und Smith) 890.
- Trimethylaminformiat (André) 1060.
- Trimethylaminocyclohexan (Kerp u. Müller) 388.
- Trimethylammoniumbromjodid (Norris und Smalley) 561.
- Trimethylammoniumchlorbromid (Norris u. Smalley) 561.
- Trimethylammoniumchlorjodid (Norris u. Smalley) 561.
- Trimethylazoniumchlorid (Harries u. Haga) 461.
- Trimethylazoniumhydroxyd (Harries und Haga) 461.
- Trimethylazoniumjodid (Harries u. Haga) 461.
- Trimethylbenzodimethylacetal (Em. Fischer u. Giebe) 937.
- Trimethylbernsteinsäure (Bredt) 383.
- Trimethylbromglutarsäureester (Perkin u. Thorpe) 248.
- Trimethylcarbinol (Tiszenzenko) 91. — Einw. v. Quecksilbernitrat (Denigès) 1017, 1225.
- Trimethylchlorglutarsäureester (Perkin u. Thorpe) 248.
- Trimethylcyanoglutarsäureäthylester (Perkin u. Thorpe) 249.
- Trimethylcyclohexanonosulfonsäure (Kerp u. Müller) 388.
- Trimethyldibromglutarsäure (Perkin und Thorpe) 249.
- Trimethyldihydrochinolin (Plancher) 463. — Einw. v. Jodmethyl (Piccinini) 1060.
- Trimethylenglykoldiäthyläther (Noyes) 19.
- Trimethylenglykolmonoäthyläther (Noyes) 19.
- Trimethylessigsäure (Pomeranz) 202.
- Trimethylglutakonsäure (Perkin u. Thorpe) 248.
- Trimethylglutaranilsäure (Perkin u. Thorpe) 249.
- Trimethylglutarsäure (Crossley u. Perkin jr.) 107; (Perkin u. Thorpe) 249.
- Trimethylhydroxyglutarsäure, Äthylester (Perkin u. Thorpe) 248.
- Trimethylmethy lazimidophenylum bromid (Pinnow u. Koch) 51.
- Trimethylloktylammoniumjodid (Mugdan) 254.
- Trimethylphenmorpholoniumjodid (Stoermer u. Franke) 1128.
- Trimethylpyrrolidinammoniumjodid (Fenner u. Tafel) 1229.
- Trimethylstyroidibromid (Klages u. Allendorff) 1234.
- Trimethylvinylbenzol (Klages und Allendorff) 1234. — polymeres (Klages und Allendorff) 1234.
- Trimono chloranisylwismutchlorid (Gillmeister) 127.
- Trinitroanisol (v. Pechmann) 934.
- Trinitrobenzoesäuremethylester (v. Pechmann) 935.
- Trinitrophenylwismutverbindungen (Gillmeister) 127.
- Trinitrotoluylnbenzoesäure (Limpricht) 505.
- Trinkwasser, Beurteilung (Hintz) 751. — hygienische Beurteilung (Kayser) 127.
- Trioxychinaldin, Carbonsäureester (Knoevenagel u. Fries) 1123.
- Trioxydiphenyläther (Blumenfeld u. Friedländer) 45.
- Trioxyfluorondicarbonsäure (Möhlau und Kahl) 716.
- Trioxyhydrocumaron (Hesse) 1103.
- Trioxymethylen, neue Bildungsweise (Grassi-Cristaldi) 372.
- Trioxyphenylnaphtylketon (Noelting und A. Meyer) 46.
- Trioxyzanthon, Fluoreszenz (R. Meyer) 9.
- Tripelnitrite einiger Metalle (Präbilla) 308.
- Triphenetylstibin (Löloff) 126.
- Triphenyläthan (Gardeur) 438.
- Triphenylcarbinoltricarbonsäure (Limpricht) 504.
- Triphenylcarbinoltricarbonsäureamid (Limpricht) 504.
- Triphenylcerotolaktone (Japp u. Tingle) 101.
- Triphenylfurfuran (Japp u. Tingle) 100.
- Triphenylhydroxypyrrholon (Japp und Tingle) 101.
- Triphenylphosphat (Peratoner u. Ortoleva) 1054.
- Triphenylpyrazol (Japp u. Tingle) 101.
- Triphenylpyrrholon (Japp u. Tingle) 100.
- Triphenylpyrrol (Japp u. Tingle) 101.
- Triphenylwismutdichlorid (Gillmeister) 127.
- Triphosphornitrilchlorid (Stokes) 14.
- Trisphosphorsäurechlorhydrat (Willstätter) 117.
- Tripropylammoniumdibromid (Norris und Kimberley) 561.
- Trirubidiumdifluordisulfat (Weinland und Alfa) 600.
- Trisazofarbstoffe, substantive, Darst. (Cassella & Co.) 870*.

- Trithiopurin (Em. Fischer) 834.
 Tritolylwismutverbindungen (Gillmeister) 127.
 Trockenelement mit innerem Flüssigkeitsvorrat (Krayn u. Koenig) 292*.
 Trockenflasche (Fuchs) 425.
 Trockenmilch, Passburg'sche (Baumert) 1144.
 Trockenofen mit konstanter Temperatur (Schuyten) 164.
 Trockensumpf (Altena) 291.
 Trockentrommel, rotierende (Oliver) 291*.
 Trockenvorrichtung (König) 424*; (Theisen) 646*.
 Trocknen (Chem. Fab. Aktienges.) 1087*.
 — dünnflüssiger Massen (Huillard) 159*.
 — Vorrichtung (Cummer) 423*.
 Tropäolin 000 (Witt u. Dedichen) 110.
 Tropantion, Diphenylhydrazon (Willstätter) 115.
 Tropantriondiphenylhydrazonacetat (Willstätter) 117.
 Tropas (Pinner) 679.
 Tropfelektroden (Palmaer) 765.
 Tropin (Willstätter) 115; (Pinner) 679. — Abkömmlinge (Van Son) 740. — Konst. (Willstätter) 118.
 Tropinäthylbromid (Van Son) 740.
 Tropinäthylenchlorbromid (Van Son) 740.
 Tropinbetaïn (Van Son) 740.
 Tropincholin (Van Son) 740.
 Tropinneurin (Van Son) 740.
 Tropinneurinbromid (Van Son) 740.
 Tropinon (Willstätter) 114.
 Tropinondioxalester (Willstätter) 114. 117.
 Tropinonmonooxalsäureäthylester (Willstätter) 117.
 Tropinonoxalester (Willstätter) 114.
 Tropinsäure (Willstätter) 115.
 Tropylscopoleïn (Luboldt) 1198.
 Tuberkelbacillen, Nachw. in Butter (Roth) 224; u. Milch (Petrie) 1142.
 Tuberkuloplasmine 217.
 Typhoplasmin 217.
 Tyrosin, neue Synthese (Erlenmeyer jr. u. Halsey) 374.
 Überchlorsäure, Bildg. (Winteler) 551. — Darst., mit Hilfe d. Elektrolyse (Foerster) 909. — Alkalisalze (Wiede) 920.
 Übergangstemperatur, Einfl. von Fremdkörpern (Lorentz) 828.
 Überhitzer für Laboratoriumszwecke (Wilson) 598.
 Übermolybdänsäure (Melikoff u. Pissarjewsky) 1165.
 Übersättigung, Abhängigkeit v. d. Krystallform (Nicol) 803.
 Übertitansäure (Melikoff u. Pissarjewsky) 1263.
 Überuransäure (Melikoff u. Pissarjewsky) 179.
 Übervanadinsäure Salze (Scheuer) 963.
 Überwolframsäure (Melikoff u. Pissarjewsky) 1165.
 Ultramarinfabrikation (Ohly) 534.
 Umlagerungen, isomere, in organ. Verb. Theorie (Lapworth) 803.
 Umwandlungselemente (Cohen) 820.
 Umwandlungsprodukt einer festen Substanz (Rothmund) 306.
 Unterkühlung (Tammann) 973.
 Untersalpetrige Säure (Hantzsch u. Sauer) 242; (Kirchner) 1259.
 Uracilcarbonsäureäthylester (Müller und v. Meyer) 446.
 Uramidomaleinsäureäthylester (Müller und v. Meyer) 446.
 Uran, elektrolytische Best. (Smith und Wallace) 1063. — Nachweis (Pomsetto) 635.
 Uransäure (Hofmann u. Kohlschütter) 1260.
 Urazol, Derivv. (Cunes) 38.
 Ureidodiphenyläthylcarbonat (Ransom) 1278.
 Urometer (Chassevant) 527.
 Urethane, aromatische, Bildg. (Cascaene u. Moreau) 257. 465.
 Urobilin (Thudichum) 263.
 Urocanin (Siegfried) 891.
 Urocaninsäure (Siegfried) 891.
 Ursal 134.
 Usarin (Hesse) 1302.
 Usarsäure (Hesse) 1302.
 Usninsäure (Hesse) 1301.
 Vakuumfraktionierapparat (Steinlen) 817.
 Vakuumkochapparate, Heizvorrichtung (Greiner) 360*.
 Vakuumtrockenapparat (Palsburg) 424*.
 Vakuumtrockner (Walter) 424*.
 Validol 183.
 Vanillin (Bouveault) 456. — Kondensationsprodd. (Rogow) 617. — neue Derivv. (Menke u. Bentley) 1054.
 Vanilline, Synthese (Bouveault) 456.
 Vanillinphenetidin, Darst. (Ver. Chimmfabriken) 1251*.
 Vanilloylcarbonsäure (Bouveault) 456. — isomere (Bouveault) 26.
 Vegetation mit u. ohne Argon (Schloessing) 62.
 Veraschen (Thiemann) 291*.
 Veratroylcarbonsäure (Bouveault) 27.
 Veratroylcarbonsäureamylester (Bouveault) 27.
 Veratroylcarbonsäurehydrazon (Bouveault) 27.
 Veratroylglyoxylsäureäthylester (Bouveault) 27.
 Veratrumaldehyd (Bouveault) 27. — Phnylimid (Bouveault) 27.
 Verbindung (Wald) 972.
 Verbindung $C_6H_5Br_2N_2$ (Hantzsch) 892.
 Verbindung $C_6H_5Br_2N_2O_4$ (Hantzsch) 892.

- Verbindung $C_{10}H_{11}Br_2O_2$ (Manasse und Samuel) 342.
 Verbindung $C_{20}H_{22}Br_{11}O_4$ (Feist) 948.
 Verbindung $C_{20}H_{22}Br_5O_{10}$ (Feist) 948.
 Verbindung $C_9H_7ClO_2$ (Claus u. Jäck) 576.
 Verbindung $(CH_3)_3(C_2N_2HBr)$ (Ponzio) 1031.
 Verbindung $(CH_3)_2(C_2N_2HJ)C_6H_5$ (Ponzio) 1031.
 Verbindung $C_{10}H_5NBrO_2$ (Bistrzycki und Fynn) 1236.
 Verbindung $C_{12}H_{11}N_2Cl$ (Wedekind) 336.
 Verbindung $(CH_3)_2N.HCl.JCl$ (Norris und Kimberley) 562.
 Verbindung $(CH_3)_2N.HCl.JCl_2$ (Norris u. Smalley) 561.
 Verbindung $(C_6H_5NH.COCH_3)_2.HCl.CuCl$ (Comstock) 568.
 Verbindung $(CH_3)_2N.JCl$ (Norris u. Kimberley) 562.
 Verbindung $C_3H_7N_2O_2$ (Erbstein) 1102.
 Verbindung $C_8H_5N_2O_2$ (Traube) 605.
 Verbindung $C_{10}H_{11}N_2O_2$ (Bistrzycki und Fynn) 1236.
 Verbindung $C_{11}H_{15}N_2O_2$ (Errera) 29.
 Verbindung $C_{14}H_{16}N_2O_2$ (Traube) 605.
 Verbindung $C_{20}H_{33}N_9O_4$ (Willstätter) 117.
 Verbindung $C_{25}H_{36}N_{10}O_5$ (Willstätter) 117.
 Verbindung $C_{32}H_{36}N_2O_2$ (Klobb) 1234.
 Verbindung $C_{10}H_{15}N_2S_2O_2$ (Vailant) 885.
 Verbindung $C_6H_5O_3$ (Hesse) 1103.
 Verbindung $C_{12}H_{20}O_3$ (Tingle) 1113.
 Verbindung $C_{13}H_{24}O_{10}$ (Feist) 947.
 Verbindung $C_{15}H_{14}O_9$ (Kahl) 616.
 Verbindung $C_{18}H_{16}O_8$ (Kahl) 616.
 Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$ (Kugel) 455.
 Verbindung $C_{25}H_{16}O_9$ (Kahl) 616.
 Verbindung $C_{30}H_{22}O$ (Lehmann) 889.
 Verbindung $C_7H_{13}ON$ (Wallach, Böcker u. Tams) 574.
 Verbindung $C_6H_5O_2N_2$ (Müller u. v. Meyer) 448.
 Verbindung $C_{14}H_{18}S_2N_2O_2$ (Hälsig) 47.
 Verbindung $C_{18}H_{20}S_2O_2$ (Troeger u. Horning) 391.
 Verbindung $C_{20}H_{20}S_2O_2N$ (E. v. Meyer u. Jenichen) 48.
 Verbindung $C_{22}H_{24}S_2O_2N_4$ (Hälsig) 48.
 Verbindungen $C_{10}H_{11}NO$ (Wedekind) 336.
 Verblender, Darst. durch Engobieren (Heyer) 684*.
 Verbrennungsöfen mit Asbest (Jervis) 426.
 Verbrennungswärmen v. Cerealien u. Cerealienprodd. (Wiley u. Bigelow) 1066.
 Verdampfapparate (Nowak) 872*.
 Verdampfungsapparat (Morison) 592*.
 Verdampfungswärmen einiger Fll. (Louguintine) 824.
 Verdauung s.: Pepsinverdauung.
 Verdauung, Einfl. v. Antiseptics (Mabery u. Goldsmith) 69.
 Verdünnungsgesetz, allgemeine Gültigkeit (Van Laar) 653.
 Verkettungen (Bischoff) 213. 214. 245. 333.
 Verkohlen (Thiemann) 291*.
 Verseifungszahl, Best. (Herbig) 859. 1038.
 — Best. mit Natriumalkoholat (Beythien) 274.
 Verspritzen, Verhütung (Low) 971.
 Vertebraten, hepatische Pigmente (Dastre u. Floresco) 1239.
 Viehfutterdämpfer (Hübner) 359*; Josten Söhne) 696*.
 Vini cotti (Paris) 866.
 Vinylalkohol (Nef) 317. — basisches Quecksilbersalz (Nef) 317.
 Vinyldiacetonalkamin (Pauly u. Harries) 1125.
 Vinyldiacetonalkamine, Darst. (Chem. Fab. auf Aktien) 1253*.
 Vinyldiacetonaminbromhydrat (Pauly) 1126.
 Vinyldiacetonin (Pauly u. Harries) 1125.
 Vinylidendiphenyldiamin (v. Pechmann) 93.
 Vinylidenoxanilid (v. Pechmann) 92; (von Pechmann u. Schmitz) 844.
 Vinylmesitylen (Klages u. Allendorff) 1234.
 Violanilin (Kling) 890.
 Vipernblut (Wehrmann) 132.
 Viskosität organ. Fll., (Bottazzi) 83.
 Vorlesungsversuch (Schwersenski u. Caro) 496.
 Vorlesungsversuche (Cundall) 769. — mit Indikatoren (Waddell) 915.
 Vulkanisation wasserdichter Stoffe (Weber) 1217.
 Vulpinsäure (Hesse) 1305.
 Wachholderöl (Duyk) 784.
 Wachs, Jodzahl (Guyer) 639. — schwarzes, Unters. (Blits) 755. — Unters. mit d. Refraktometer (Werder) 477; (Dieterich) 1209.
 Wachsuntersuchung (Buchner) 151; (Werder) 581.
 Wärmeaustauschvorrichtung, Fll. (Sykora) 423*.
 Wässer, verunreinigte, Prüfung (Mackey u. Miller) 473.
 Wage, hydrostatische (Gerland) 761.
 Walrat, Prüfung (Kebler) 223.
 Waschapparat für Amalgam (Stoermer) 1180*.
 Waschapparate (Fairley) 423*.
 Waschmaschine für Rüben, Kartoffeln u. dgl. (Fritsche) 1222*.
 Wasser, Best. d. O (Florence) 474. — destilliertes, Darst. (Nithack) 293*. — Färbung (Spring) 410. — Weichmachen (Glaesner, M. u. G. u. d'Huart) 293*.
 Wasserdämpfe, Absorption (Busnikow) 492. 649.
 Wasserdichtmachen v. Gemischen mittels Asphaltlag. (Baswitz) 231*.
 Wasserdigestion (Kováč) 1246.
 Wasserfilter (Kurka) 1181*.

- Wasserreinigungsapparate (Wehrenfennig) 1181*.
- Wasserstoff, Atomgew. (D. Berthelot) 1013. — Beginn d. Verb. mit Sauerstoff (Berthelot) 366. — Brechungsvermögen (Ramsay u. Travers) 429. — Erzeugung (Schimming) 695*. — genaues Gew. (Hanssen) 307. — Gewinnung auf elektrolytischem Wege (Hammerschmidt und Hess) 805. — nascierender (Tommasi) 165. — Okklusion durch Pd (Mond, Ramsay und Shields) 553; (Mond, Ramsay u. Shields) 1166; Platinschwarz (Mond, Ramsay u. Shields) 1159. — Verb. mit Brom bei hohen Temperaturen (Kastle u. Beathy) 707.
- Wasserstoffentwicklungsapparat (Aschmann) 164.
- Wasserstoffentwickler, neue Form (Magruder) 1.
- Wasserstoffsäuren, Zers. durch d. Metalle (Berthelot) 87. 312.
- Wasserstoffsuperoxyd, Dielektrizitätskonstante (Dewar u. Fleming) 547.
- Wasserucometer, neues (Chassevant) 527.
- Webnerit (Prior u. Spencer) 1035.
- Wechselzersetzung löslicher Salze (Roca) 708.
- Wein, Best. d. Borsäure (Delle) 641; d. Säure (Bernard) 641; d. Weinstein (Magnier de la Source) 149. — Fälschungen (Robin) 130. — Gehalt an SO₂ (Rieter) 644. — Glyceringehalt (Laborde) 643. — Imprägnierapp. (Kessler) 590*. — Schwefelsäuregehalt (Bimbi) 793.
- Weinbereitung, Reihhefe (Jørgensen, Becker, Behrens, Becker) 286.
- Weinbildung (Boettinger) 865.
- Weine, s. Südweine u. Süßweine. — Best. d. Glycerins (Bordas u. Raczkowski) 226. — v. Weins., Äpfels. u. Bernsteins. (Schmitt u. Hiepe) 225. — Beurteilung auf Grund ihres Gehaltes an flüchtiger Säure (Möslinger) 284. — französische, Schwankungen d. Kalis (Magnier de la Source) 755. — gekochte (Paris) 866. — natürliche, Ggw. eines Alkaloids (Guérin) 1039.
- Weinprodukte, weinsäurehaltige, Titration (Carles) 803.
- Weinsäure, Best. (Moszczenski) 1040. — in d. Weinen (Schmitt u. Hiepe) 225. — bleifreie Ammoniumsalze, Darst. (de Koningh) 981. — inaktive, Umwandlung (Holleman) 930. — Oberflächenspannungen wss. Legg. (Linebarger) 706. — racemische, Umwandlung (Holleman) 930.
- Weinsäurehaltiges Rohmaterial, Analyse (Schäfer) 1040; (Eckstein) 1310.
- Weinstein, Best. in Weinen (Magnier de la Source) 149.
- Weinverfälschung, neue (Hugouenng) 1039.
- Weißwein, Darst. (Simonsen) 808.
- Weizenmehl, Best. im Roggenmehl (Weinwurm) 641.
- Werkkleibarren, Probemuster (Moldenhauer) 476.
- Wintergrünöl, künstl. (Merck) 857.
- Wismut, basisches Oxydjodgallat (Torelli) 857.
- Wismutjodide d. Pflanzenbasen (Prescott) 741.
- Wismutoxyjodidpyrogallat 133. — Darst. (Hoffmann-La Roch u. Co.) 230*.
- Wismutphosphit (Grützner) 708.
- Wismutsalze, Trennung (Vanino u. Treubert) 689.
- Wismuttrianisyl (Gillmeister) 127.
- Wismuttricumyl (Gillmeister) 127.
- Wismuttriphenetyl (Gillmeister) 127.
- Wismuttriphenyl (Gillmeister) 126.
- Wismuttritolyl (Gillmeister) 127.
- Wismuttrixylol (Gillmeister) 127.
- Wismutverbindungen, aromatische (Gillmeister) 126.
- Wolframjodid (Defacqz) 883.
- Wolle, Chlorieren (Farbwerke) 871*. — Einw. d. Natronlauge (Buntrock) 310.
- Wolffärbungen, Decaturechte (Casella & Co.) 231*.
- Wolffett, gereinigtes, Prüfung (Lifschütz) 1002. — Zus. (Darmstädter u. Lifschütz) 602.
- Wolffettwachs, Säuren (Darmstädter u. Lifschütz) 603.
- Wolltiefschwarz 2 B. (Reverdin) 867.
- Würste, Nachw. künstl. Färbung (Späth) 350.
- Wurstfarbe, Unters. (Polenske) 1075.
- Wurstwaren, stärkemehlhaltige, Wassergehalt (Kayser) 1147.
- Wurzelknöllchen d. Leguminosen (Masé) 517. — bei Wasserkultur (Weber) 791.
- Xanthen C₁₂H₁₀O (Möhlau u. Kahl) 717. — Fluoreszenz (R. Meyer) 10.
- Xanthin, (Krüger u. Salomon) 625. — angebliche Synthese aus Cyanwasserstoff (Em. Fischer) 327. — Synthese (Gantier) 831. 886.
- Xanthinring, Fluoreszenz (R. Meyer) 10.
- Xanthinbasen, Best. im Harn (Arnstein) 1041.
- Xanthon, Fluoreszenz (R. Meyer) 8.
- Xanthorrhoeaharzöl (Schimmel & Co.) 253.
- Xanthorrhodenharze (Dieterich) 216.
- Xanthydrol, Fluoreszenz (R. Meyer) 8.
- Xylidinazoxydimethylaminobenzol (Baker u. Wolfs) 943.
- Xyliton (Kerp u. Müller) 339.
- Xylol (Radziewanowski u. Schramm) 1014.
- Xylolhexachlorid (Radziewanowski u. Schramm) 1019.
- Xylolsulfondimethylamid (Schreinemakers) 379.

- Xylolsulfonmethyramid (Schreinemakers) 379.
Xylolsulfonsäure (Bonomi da Monte u. Zoso) 307.
Xylosazon (Wohl u. List) 378.
Xyloseanhydridnitrat (Will und Lenze) 442.
Xylchlorid (Radziewanowski u. Schramm) 1019.
Xylylenbisaminobenzoësäure (Scholtz) 1109.
Xylylenbromid, Einw. v. Basen (Partheil u. Schumacher) 1108.
Xylylenchlorid (Radziewanowski und Schramm) 1019.
Xylendiäthylamin (Scholtz) 844.
Xylendiäthylammoniumbromid (Scholtz) 844.
Xylendiäthylammoniumchlorid (Partheil u. Schumacher) 1108.
Xylendidiphenylamin (Scholtz) 844.
Xylendiisobutylamin (Scholtz) 844.
Xylendiisobutylammoniumbromid (Scholtz) 844.
Xylendimethylphenylamin (Scholtz) 844.
Xylendipiperidyl (Scholtz) 844; (Partheil u. Schumacher) 1108.
Xylendipseudocumidin (Scholtz) 843.
Xylendipyridoniumbromid (Scholtz) 843.
Xylenditoluidin (Scholtz) 843.
Xylenditriäthylammoniumbromid (Partheil u. Schumacher) 1108.
Xylenditrimethylammoniumbromid (Partheil u. Schumacher) 1108.
Xylendixylidin (Scholtz) 843.
Xylylenpiperidoniumbromid (Scholtz) 844; (Partheil u. Schumacher) 1108.
Xylylenpiperidyläthylamin (Scholtz) 844.
Xylylenpiperidylisobutylamin (Scholtz) 844.
Xylglyoxylsäure (Bouveault) 42.
Xylglyoxylsäureäthylester (Bouveault) 42.
Xylhydroxylamin (v. Pechmann u. Nold) 943.
Xylsulfonsäure (Bonomie da Monte und Zoso) 307.
Yttererden (Boudouard) 435. — Fraktionierung (Urbain) 879. 1265. — im Monazitensand (Schützenberger u. Boudouard) 879.
Zähigkeitskoeffizienten, Best. (Guye und Friderich) 915.
Zeitsänder (Schuchhardt und Baudisch) 760*.
Zentrifugen (Lubinski u. Krajewski) 1221*.
Zeolithe, W. (Friedel) 1116.
Zeolithvorkommen vom Cap Djinet (Gentil) 524.
Zimmtaldehyd, Acetale (Claisen) 1226.
Zimmtsäure, Bildg. aus Benzaldehyd (Nef) 316.
Zink, elektrolytische Trennung v. Kadmium (Waller) 145; v. Kobalt (Waller) 145. — im Fleisch (Bettink u. Van Eyk) 399. — Gewinnung (Frank) 1182*. — Neubestimmung des Atomgewichtes (Morse u. Arbuckle) 921. — im W. (Richards) 399.
Zinkammonium, schwefelsaures (Troeger u. Ewers) 658.
Zinkhydroxyd, Einw. auf schwefelsaures Ammon (Tröger u. Ewers) 658.
Zinkorthophosphat (Colson) 1089.
Zinkoxyd im Niederschlag, Verh. (Hall) 311.
Zinn, Best. (Pattinson, J. u. H. S.) 1038. — Einwirkung v. Salpetersäure (Engel) 90; (Van Leent) 924. — elektrolytische Trennung von Antimon (Waller; Ost) 145.
Zinnarsenid (Headden) 602.
Zinnerzschmelzen, Verarbeitung der Schlacken (Bohne) 1183*.
Zinnjodür, Löslichkeit in W. u. HJ (Young) 89.
Zinnober (Termier) 523.
Zinnoxid (Headden) 602. — feinverteiltes, Einbinden (Von der Linde) 485*.
Zinnsulfid (Headden) 602.
Zirkon (Boudouard) 435; (Pratt) 628. — Nachw. (Possetto) 634.
Zirkondioxyd (Venable u. Belden) 1095.
Zirkonformiat (Haber) 658.
Zirkonium, Atomgew. (Venable) 708.
Zucker, Anw. für d. Ernährung v. Rindvieh (Petermann) 403. — Aschenbestimmung (Morpurgo) 1071. — Bestimmung auf elektrotechnischem Wege (Formánek) 1243; im Fleisch u. Harn (Polenske) 1071; im Harn (Schlosser) 1209; in den Rüben (Weisberg) 909; in Schokolade (Woy) 861. — Bildg. aus Fett im Tierkörper (Weiss) 898; in Gerste u. Malz (Grüss) 785. — Einfl. auf die Leistungsfähigkeit d. Muskeln (Schumburg) 789. — Huminbildg. (v. Feilitzer u. Tollens) 36. 444. — Inversion durch neutrale Salze (Geerligs) 711. — Milchsäuregärung (Péré) 518. — d. Orangenschalen (Flatau u. Labbé) 1238. — reduzierender, in Zuckerrohrsaften, Rohrzuckermelassen, sowie in Derivv. des Sorghums (Pellet) 155.
Zuckerarten, Abscheidung als Bleisaccharate (Kästner) 591*.
Zuckerausscheidung, Einfl. der Nahrung (Rosenstein) 685.
Zuckerbromsalicylsäure (Van Waveren) 499.
Zuckerchlorsalicylsäure (Van Waveren) 499.
Zuckerfabrikation, Rolled. Pentosane (Stift) 354.

- Zuckerfabrikaschlempekohle, seltenere
Aschenbestandteile (v. Lippmann) 354.
Zuckergehalt pathologischer Fll. (Rotmann)
997.
Zuckerhonig (Röhrig) 711.
Zuckerjodsalicylsäure (Van Waveren) 499.
Zuckerlösungen, Einwirkung der schwefli-
gen und hydroschwefligen Säure (Beau-
det) 283; der schwefligen Säure (Ur-
bain) 354. — Klärung durch H_2O_2 ,
(Stift) 355.
Zuckerrohr, hauptsächlichstes Amid
(Shorey) 61. — Zus. (Leather) 1138.
Zuckersäfte, Entfärbung (Ranson) 759*. —
Reinigung (Harm) 759*.
Zuckertafeln, Darst. (Ranson) 592*.
Zündmaschine, elektrische (Siemens &
Halske) 1222*.
Zwetschenwasser, Beurteilung (Amthor u.
Zink) 279.
Zymase (Neumeister) 394. — Natur (Buch-
ner u. Rapp) 681.
-

Verzeichnis der Abbildungen.

1. Wasserstoffentwickler (Magruder) 1.
2. und 8. Extraktion von Fll. (Wróblewski) 2.
4. Thermoregulator (Friedrichs) 2.
- 5—7. Benzolkern (Vaubel) 43.
8. Luftthermometer (Murray) 161.
9. Apparate zur Gasabmessung (Bleier) 161.
- 10—11. Apparate zur Gasabmessung (Bleier) 162.
12. Diaphragma zur Elektrolyse (Pauli u. Pincussohn) 164.
13. Wasserstoffentwicklungsapp. (Aschman) 164.
14. Trockenofen (Schuyten) 164.
15. und 16. Bürette mit Glashahn 165.
17. Bunsenbrenner (Evans) 165.
18. App. zur Elektrolyse (Cady) 168.
19. App. zur Verflüssigung von Luft (Dewar) 175.
20. Apparat zur Verflüssigung des Fluors (Moissan u. Dewar) 177.
21. Thermometer (Müller) 361.
22. und 23. Luftdruckregulator für Dest. (Moye) 362.
24. und 25. Neue Methode der absoluten Gasmessung (Bleier) 363.
26. App. zum Extrahieren von Fll. mit Chloroform (Jahoda) 365.
27. Neue Messpipette (Bleier) 365.
28. Gaswasch- und Trockenflasche (Fuchs) 425.
- 29—31. Verbrennungsöfen (Jervis) 426.
32. Asbestfilterrohr (Goske) 427.
- 33 und 34. Rotationsapp. zur vielseitigen Benutzung der Rabe'schen Turbine (Schultze) 427.
35. Entlader für Funkenspektren (Dennis) 428.
36. App. zur Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser (Florence) 474.
37. Quantitative Scheidung von Äthylen u. Benzoldampf (Harbeck u. Lunge) 480.
38. Wertbestimmung d. Mineralmaschinenfettes (Kissling) 481.
39. Scheidetrichter (Mallmann) 489.
40. Carpenter's Kohlenkalorimeter (Zahn) 489.
41. Filtriergestell (Faber) 490.
42. Filtrierapparat 491.
43. Gewinnung von Äthylschwefels. aus Koksofengas (Fritzsche) 497.
44. Filtrierapparat (Martin) 515.
45. Wasserureometer (Chassevant) 527.
46. Analyse v. Kupfersalzen (Sostegni) 531.
47. Messpipetten u. Messbüretten (Bleier) 593.
48. App. zur Bestimmung der Dichte von Gasen (Schlössing) 595.
49. Elektrodenhalter (Lorenz) 595.
50. App. zur Wertbestimmung d. Brausteins (Nothomb) 631.
51. App. zur Best. d. Gesamtkohlenstoffs in Gußeisen und Stahl (Girard) 633.
52. App. zur Ermittlung d. Flüssigkeitsgrades paraffinarmer Schmieröle (Kissling) 689.
53. App. zur Best. d. kritischen Lösungstemperatur (Sigalas) 699.
54. App. zur Best. der Molekulargewichte v. Kohlenstoffverb. (Speyers) 705.
55. App. zur Trennung d. natürl. organ. Substanz (Chabré) 750.
56. und 57. Scheidetrichter (Spaeth) 761.
58. Normalprozentäräometer (Fuchs) 761.
59. u. 60. Gasometrische Apparate (Bleier) 762.
61. Natriumbrenner (Pulfrich) 764.
62. Spritzflasche (Loczka) 764.
63. u. 64. Tropfelektroden (Palmaer) 765.
65. u. 66. Vakuumfraktionierapp. (Steinlen) 817.
67. u. 68. Abdampftrichter (Bošnjaković) 818.
- 69—71. App. zur Molekulargewichtsbest. (Landsberger) 821 u. 822.
72. App. zur Analyse des Calciumcarbids (Bamberger) 858.
73. Vorrichtung zum Nachweis d. Sesamöles in Butter (Neufeld) 906.
74. Best. v. Stärke in Mehl (Dowzard) 906.
75. Tragbarer App. für hygienische Luftanalysen (Bleier) 957.
76. u. 77. Nahr'scher Milchprüfer (Kühn) 957.
78. Schnellfilter (Funck) 969.
79. u. 80. Gasgenerator und Anordnung zum Auflösen fester Körper (Richards) 970.
- 81—83. Gasbunsenbrenner (Meyer) 971.
84. Vorrichtung zum Verhüten des Verspritzens (Low) 972.
85. Sicherheitspipette (Zulkowsky) 972.
86. Widerstandsbestimmung v. Elektrolyten (Mac Ilhiney) 974.

87. Fluoreszenz u. chemische Konstitution (Meyer) 978.
88. Demonstration der Gewichtsunahme u. die Bildung v. Kohlen. u. Wasser bei der Verbrennung (Sigmund) 980.
89. Zusammensetzung u. Löslichkeit von Natriumferrocyanid (Conroy) 982.
90. App. zur Analyse des Calciumcarbids (Bamberger) 1001.
91. App. zur Best. d. Wassers im Invertzucker (Thorne u. Jeffers) 1003.
92. Bestimmung des Erstarrungspunktes v. Paraffinen (Kiasling) 1006.
93. Best. d. Dichte d. Gase (Schloesing) 1009.
94. Best. d. spez. Gew. v. Fl. (Klar) 1010.
95. Destillationsaufsätze (Gartenmeister) 1049.
96. u. 97. Aufsatz mit Heberverschluss für Reduktionskölbchen (Contat) 1049.
98. Glasgefäße mit Asbestbekleidung (Grosse) 1049.
99. Absorptionsfläschchen für Spektralanalyse (Hemmelmann) 1063.
100. Methode zum Messen v. Fl. (Bleier) 1089.
101. u. 102. App. zur Fleischkonservierung (Wacker) 1146.
103. App. zur Entnahme kleiner Quecksilbarmengen (Meyer) 1243.
104. Bürette mit Tropfverschluss (Nentwig) 1257.
105. Pipettenfüllapp. (Euler) 1257.
- 106—108. Pyknometer (Fuchs) 1289.
109. Pipette mit automatischer Einstellung (Bremer) 1290.
110. u. 111. Scheidetrichter für Erwärmung (Bremer) 1290.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
 Ä. Ather.
 äth. ätherisch.
 alkal. alkalisch.
 alkoh. alkoholisch.
 App. Apparat.
 Bzn. Benzin.
 Bel. Benzol.
 Chlf. Chloroform.
 D. Dichte. Spez. Gewicht.
 D¹⁶. Spez. Gew. bei 16°.
 D²⁰. Spez. Gew. bei 20°,
 bez. auf W. von 4°.
 DD. Dampfdichte.
 Darst. Darstellung.
 Dest. Destillation.
 E. Erstarrungspunkt.
 Eg. Eisessig.
 Einw. Einwirkung.
 Entw. Entwicklung.
 F. Schmelzpunkt.
 Fl. Flüssigkeit.
 Ggw. Gegenwart.

gel. gelöst.
 h. heifs.
 k. kalt.
 K. Siedepunkt.
 K₇₆₀. Siedepunkt bei 760 mm
 Druck.
 Kl. kaum löslich.
 KW-stoff Kohlenwasserstoff
 konz. konzentriert.
 l. löslich.
 ll. leicht löslich.
 Lg. Lignoïn.
 Lsg. Lösung.
 M. Masse.
 Mon. Monographie.
 mkr. mikroskopisch.
 Nd. Niederschlag.
 PAs. Petroleumäther.
 ‰ Prozent. ‰ Promille.
 ‰ig. prozentig. ‰ig. pro-
 millig.
 Prod. Produkt.
 Rk. Reaktion.

S. Säure.
 —s. (am Schluss) —säure.
 schm. schmelzend, schmilzt.
 sd. siedend, siedet.
 sl. sehr leicht löslich.
 swl. sehr wenig (schwer)
 löslich.
 unl. unlöslich.
 Unters. Untersuchung.
 u. Mk. unt. d. Mikroskop.
 Verb. Verbindung.
 Verf. Verfahren.
 Vf. Verfasser.
 verd. verdünnt.
 W. Wasser.
 w. warm.
 wl. wenig (schwer) löslich.
 wss. wässerig.
 Zers. Zersetzung.
 zers. zersetzend, zersetzt.
 zl. ziemlich löslich.
 zwl. ziemlich schwer löslich.
 Zus. Zusammensetzung.

In den Schlussciten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [8/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Register der Patentnummern.

Nr. Seite	Nr. Seite	Nr. Seite	Nr. Seite
90 720—814	94 125—296	94 405—484	94 673—292
90 962—588	94 126—296	94 406—590	94 701—482
91 822—160	94 127—591	94 407—294	94 706—592
93 000—294	94 128—360	94 408—860	94 723—591
93 118—294	94 132—228	94 409—592	94 735—589
93 175—482	94 138—292	94 410—295	94 736—539
93 182—291	94 140—159	94 465—487	94 737—592
93 204—291	94 141—292	94 488—591	94 738—695
93 226—294	94 144—231	94 489—591	94 739—424
93 245—482	94 145—487	94 490—359	94 740—485
93 266—291	94 167—159	94 492—870	94 741—485
93 543—294	94 172—231	94 493—599	94 742—696
93 574—291	94 173—232	94 494—293	94 743—590
93 594—484	94 174—859	94 495—295	94 744—590
93 684—232	94 175—228	94 496—293	94 746—590
93 701—358	94 176—424	94 497—599	94 747—590
93 703—294	94 177—360	94 498—295	94 812—694
93 717—159	94 178—360	94 499—291	94 842—591
93 728—291	94 214—591	94 500—543	94 843—591
93 738—424	94 218—482	94 501—543	94 844—591
93 744—294	94 230—160	94 502—358	94 845—485
93 747—159	94 231—160	94 503—543	94 846—540
93 790—232	94 232—359	94 506—484	94 848—484
93 791—359	94 237—357	94 507—484	94 849—488
93 798—483	94 238—357	94 508—483	94 850—423
93 819—482	94 239—229	94 509—485	94 851—540
93 833—291	94 281—229	94 510—359	94 852—540
93 848—423	94 282—229	94 511—360	94 853—543
93 855—294	94 283—229	94 515—360	94 854—544
93 856—294	94 284—229	94 516—360	94 855—544
93 932—424	94 285—230	94 517—359	94 856—487
93 936—231	94 286—230	94 518—589	94 857—487
93 937—486	94 287—230	94 529—359	94 860—694
93 948—484	94 288—231	94 542—543	94 861—539
93 953—159	94 291—160	94 615—423	94 862—486
93 984—292	94 293—482	94 618—359	94 863—482
94 004—292	94 294—359	94 622—590	94 864—482
94 016—486	94 296—293	94 624—646	94 865—482
94 046—159	94 297—159	94 625—424	94 866—592
94 048—231	94 300—592	94 626—424	94 867—592
94 049—487	94 333—293	94 627—591	94 868—592
94 069—359	94 334—293	94 628—295	94 874—423
94 074—231	94 333—483	94 629—296	94 882—590
94 078—160	94 339—590	94 630—296	94 888—695
94 079—227	94 332—359	94 631—296	94 946—758
94 087—294	94 394—484	94 632—296	94 947—540
94 096—231	94 395—357	94 634—358	94 948—540
94 097—228	94 396—543	94 635—359	94 949—541
94 101—232	94 397—358	94 639—487	94 950—589
94 102—232	94 398—543	94 641—483	94 951—588
94 107—294	94 399—358	94 646—423	94 954—592
94 108—232	94 400—487	94 648—293	94 976—423
94 115—230	94 401—487	94 649—293	95 018—646
94 116—359	94 403—424	94 654—483	95 057—758

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
95 058—758		95 374— 486		95 624— 816		95 853— 813	
95 060—541		95 389— 759		95 625— 869		95 854— 813	
95 061—486		95 390— 592		95 641—1221		95 855—1183	
95 062—541		95 408— 967		95 642— 648		95 856—1253	
95 063—485		95 409— 967		95 643— 812		95 857—1088	
95 064—423		95 412— 759		95 644— 813		95 858—1184	
95 066—588		95 413— 760		95 660— 813		95 868—1221	
95 067—589		95 414—1087		95 661—1087		95 882—1184	
95 068—968		95 415— 814		95 662— 872		95 884— 695	
95 069—695		95 416— 695		95 668— 870		95 885— 966	
95 070—695		95 417— 966		95 670— 695		95 886— 967	
95 071—695		95 418— 696		95 675— 758		95 887—1298	
95 072—696		95 421— 648		95 678— 696		95 897—1183	
95 076—968		95 428— 646		95 679—1220		95 900— 967	
95 078—696		95 429— 965		95 692— 967		95 901—1223	
95 079—487		95 440— 811		95 693—1220		95 902— 968	
95 080—424		95 441— 811		95 700— 967		95 903— 966	
95 081—647		95 442— 813		95 701—1256		95 932—1221	
95 083—484		95 443— 966		95 703— 967		95 942—1287	
95 084—486		95 444— 966		95 718— 871		95 943—1048	
95 086—759		95 445— 758		95 719— 871		95 944—1221	
95 183—872		95 447— 760		95 720—1183		95 961—1222	
95 184—541		95 465— 646		95 721—1087		95 965—1223	
95 185—590		95 468— 647		95 722— 966		95 968—1181	
95 186—542		95 482— 871		95 737—1087		95 969—1222	
95 187—542		95 483— 814		95 738— 870		95 986—1287	
95 188—483		95 484— 815		95 739— 870		95 987— 968	
95 189—814		95 494— 815		95 740— 695		95 988—1254	
95 190—588		95 495— 646		95 753—1087		95 989—1254	
95 191—696		95 497— 694		95 754— 648		95 990—1221	
95 193—542		95 502— 648		95 755— 813		96 000—1221	
95 194—647		95 505— 694		95 756— 648		96 002—1220	
95 195—696		95 507— 694		95 757— 870		96 003—1288	
95 198—486		95 517— 967		95 758— 870		96 004—1184	
95 199—694		95 518— 811		95 759— 694		96 017—1267	
95 200—694		95 580— 815		95 761—1088		96 019—1088	
95 201—694		95 581— 758		95 762—1088		96 020—1180	
95 204—759		95 582— 647		95 764—1088		96 045—1086	
95 205—590		95 541— 696		95 765— 872		96 046—1184	
95 235—871		95 546— 815		95 766— 872		96 047—1181	
95 268—542		95 547— 816		95 787— 648		96 057—1267	
95 269—483		95 548— 760		95 788—1220		96 058—1180	
95 270—589		95 578— 812		95 789—1220		96 059—1254	
95 271—814		95 579— 812		95 791— 966		96 060—1222	
95 274—968		95 580— 812		95 793—1048		96 061—1181	
95 275—968		95 581— 812		95 798— 872		96 082—1180	
95 277—646		95 582— 760		95 804—1222		96 083—1254	
95 278—760		95 600— 812		95 812—1184		96 084—1231	
95 303—694		95 601— 648		95 826— 871		96 094—1268	
95 322—646		95 602— 758		95 827— 872		96 104—1251	
95 337—758		95 603—1220		95 828—1256		96 105—1251	
95 338—542		95 604—1256		95 829— 813		96 106—1234	
95 339—542		95 608— 871		95 830— 813		96 107—1254	
95 340—542		95 619— 872		95 831—1086		96 108—1255	
95 341—589		95 620— 963		95 832—1221		96 109—1222	
95 342—589		95 621—1048		95 833— 695		96 110—1086	
95 343—760		95 622—1048		95 834—1184		96 125—1224	
95 357—871		95 623— 647		95 835—1180		96 145—1234	

Nr. Seite	Nr. Seite	Nr. Seite	Nr. Seite
96 158—1224	96 227—1224	96 361—1287	96 429—1180
96 155—1288	96 228—1087	96 362—1251	96 430—1256
96 156—1220	96 230—1255	96 363—1252	96 467—1183
96 157—1086	96 232—1221	96 364—1256	96 492—1252
96 158—1182	96 233—1183	96 365—1220	96 493—1253
96 170—1220	96 290—1181	96 372—1256	96 495—1253
96 196—1182	96 296—1087	96 385—1222	96 496—1256
96 197—1255	96 316—1288	96 386—1180	96 497—1288
96 198—1183	96 317—1183	96 403—1288	96 501—1288
96 199—1222	96 318—1220	96 406—1181	96 539—1253
96 225—1183	96 342—1251	96 427—1182	96 568—1222
96 226—1182	96 343—1221	96 428—1180	

Statistik der Referate.

Nach Zahl. 1898, II.

Nummer.	Apparate.	Allgemeine und physikal. Chemie.	Anorgan. Chemie	Organische Chemie.	Physiol. Chemie.	Gärungschemie und Bakteriologie.	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie.	Pharmaz. Chemie.	Agrikulturchemie.	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie.	Technische Chemie.	Bibliographie.	Patente.	Summe.
1	4	6	11	62	16	7	—	5	—	4	12	—	—	—	—	127
2	—	7	15	86	—	—	12	—	11	—	9	42	9	19	12	172
3	7	15	18	42	—	—	—	—	9	—	—	30	—	—	26	142
4	—	—	12	28	22	9	—	—	—	—	—	19	23	23	41	177
5	—	26	17	88	11	—	—	—	—	—	—	12	7	6	28	145
6	5	—	5	24	—	11	9	—	—	7	24	19	—	14	15	133
7	6	18	12	85	7	—	10	—	—	—	—	22	—	—	46	151
8	4	2	4	24	—	7	—	—	7	7	12	18	11	—	29	125
9	—	8	8	30	—	—	8	—	—	—	—	8	—	26	39	132
10	5	5	7	29	14	—	—	—	—	—	9	29	9	—	19	126
11	—	10	6	29	—	7	—	7	—	—	8	6	4	21	28	121
12	—	15	9	44	—	7	—	—	—	—	—	19	—	24	18	136
13	7	10	6	16	20	3	—	—	—	3	—	33	16	—	28	142
14	2	11	7	88	4	—	10	—	8	—	—	14	8	—	21	116
15	—	5	10	32	11	7	—	6	—	—	3	17	8	18	—	112
16	—	9	14	48	8	—	4	—	3	2	—	21	4	—	23	131
17	6	16	8	18	5	7	—	5	—	—	—	21	—	—	—	86
18	2	7	7	18	—	—	5	—	—	—	6	18	14	19	4	100
19	4	—	18	—	—	—	—	—	7	—	—	37	13	—	16	90
20	—	8	18	28	—	—	—	—	—	—	16	—	—	8	—	73
21	—	—	—	23	16	5	13	—	—	—	—	18	—	—	—	70
22	—	9	10	18	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	67
23	—	—	—	12	—	4	—	—	—	—	—	21	13	—	35	82
24	—	—	—	20	5	—	—	—	—	7	—	10	13	—	25	50
25	2	8	14	17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13	49
26	2	—	—	17	5	—	—	—	—	—	—	22	—	—	—	46
Summe.	56	190	221	711	149	74	71	28	45	30	94	451	147	178	496	2994

Statistik der Referate.

Nach Umfang in Kolumnen. 1898, I.

Numer	Apparate	Allgemeine und physikal. Chemie	Anorgan. Chemie	Organische Chemie	Physiol. Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie	Pharmaz. Chemie	Agrikulturchemie	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie	Technische Chemie	Bibliographie	Patente	Summe
K o l u m n e n																
1	2,8	8,2	6,2	48,8	8,8	4,1	—	1,1	—	1,7	4,3	—	—	—	—	5 Bog.
2	—	3,8	6,4	36,8	—	—	8,5	—	3,0	—	3,4	16,7	3,4	1,0	2,0	5 „
3	4,7	9,2	6,1	33,7	—	—	—	—	3,3	—	—	9,6	—	—	5,4	4 1/2 „
4	—	—	5,0	21,3	8,2	6,6	—	—	—	—	—	10,1	9,8	1,2	5,8	4 „
5	—	10,8	7,9	28,8	3,5	—	—	—	—	—	—	5,0	4,0	0,5	8,5	4 „
6	5,0	—	2,3	24,7	—	4,6	2,8	—	—	3,6	10,5	7,8	—	0,7	2,0	4 „
7	3,6	5,5	4,4	27,2	4,0	—	3,8	—	—	—	—	8,5	—	—	6,0	4 „
8	2,7	2,9	2,0	17,4	—	5,0	—	—	2,0	2,8	3,4	7,2	4,6	—	5,2	3 1/2 „
9	—	6,3	3,7	25,0	—	—	2,9	—	—	—	—	3,7	—	1,5	4,9	3 „
10	3,3	2,7	3,7	19,5	5,8	—	—	—	—	—	2,6	11,8	3,6	—	3,0	3 1/2 „
11	—	7,5	2,1	21,7	—	4,7	—	1,5	—	—	2,1	2,6	1,4	1,4	3,0	3 „
12	—	10,1	3,0	35,6	—	4,5	—	—	—	—	—	6,6	—	1,3	2,9	4 „
13	3,7	5,3	5,5	8,9	5,0	1,1	—	—	—	2,8	—	12,9	—	5,4	5,8	3 1/2 „
14	1,7	7,3	2,6	22,5	2,0	—	2,5	—	3,1	—	—	7,1	4,0	—	3,2	3 1/2 „
15	—	5,0	2,6	14,0	3,8	2,6	—	1,7	—	—	1,6	5,3	2,4	1,0	—	2 1/2 „
16	—	8,6	7,9	23,7	2,6	—	2,5	—	1,7	1,0	—	8,3	1,6	—	3,1	3 1/2 „
17	3,3	9,7	3,5	6,4	2,0	3,1	—	1,4	—	—	—	10,6	—	—	—	2 1/2 „
18	1,6	2,0	3,4	15,7	—	—	1,5	—	—	—	2,4	5,6	4,8	1,0	1,0	2 1/2 „
19	1,6	—	11,4	—	—	—	—	—	1,3	—	—	14,7	8,4	—	2,6	2 1/2 „
20	—	5,0	2,5	18,1	—	—	—	—	—	—	6,0	—	—	0,4	—	2 „
21	—	—	—	16,0	4,4	2,4	5,4	—	—	—	—	3,8	—	—	—	2 „
22	—	6,0	7,5	12,0	1,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,8	2 „
23	—	—	—	15,6	—	2,6	—	—	—	—	—	8,1	8,7	—	5,0	2 1/2 „
24	—	—	—	18,1	1,9	—	—	—	—	2,2	—	8,2	5,4	—	6,2	2 „
25	1,1	1,4	7,1	20,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,0	2 „
26	2,6	—	—	9,9	5,1	—	—	—	—	—	—	6,4	—	—	—	1 1/2 „
Sa. Kol.	37,2	112,3	106,8	531,3	58,8	41,3	24,9	5,7	14,4	13,6	36,3	175,6	62,1	15,4	78,9	82 Bog.

Bandnummern oder Jahrgänge

aller Journale, aus denen im Jahre 1898, Januar bis Juni (C. 98. I.) erschöpfend referiert worden ist.

Andere, der Chemie ferner stehende Journale, aus denen einzelne Referate entnommen wurden, sind in diesem Verzeichnis übergangen.

Zugleich als Zeittafel für 1898. I. dienend.

American Chemical Journal . . . 19. 20.	Archiv für Hygiene 30. 31.
American Journal of Pharmacie 70.	Archiv für pathologische Anatomie (VIRCHOW) 150—152.
American Journal of science (SILLIMAN). [4] 4. 5.	Archiv der Pharmazie 235. 236.
Analyst, The 22. 23.	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles [2] 1.
Annalen der Chemie (s. LIEBIG's Annalen).	Archives des sciences biologiques (St. Pétersbourg) . . 4 5. 6.
Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN). . . . 61—64.	Archives des sciences physiques et naturelles (Genève) . . [4] 5.
Annales de chimie analytique appliquée 3.	Atti della Reale Accademia dei Lincei. Rendiconti (Roma) [5] 6 II. 7 I.
Annales de Chimie et de Physique [7] 12. 13.	Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft 15. 16.
Annales de l'Institut Pasteur . . 11. 12.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 30. 31.
Annali di Chimica e di Farmacologia 26. *)	Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft (Berlin) 7. 8.
Annali di Farmacoterapia et Chimica 1898.	Berichte der sächs. Gesellsch. der Wissenschaften 1897.
Apotheker-Zeitung 12. 13.	Berg- und Hüttenmännische Zeitung 56. 57.
Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt 14.	Berliner klinische Wochenschrift 34. 35.
Archiv der Anatomie u. Physiologie (HIS u. ENGELMANN). Physiologische Abtheilung 1897. 1898.	BIEDERMANN's Centralblatt für Agrikulturchemie 26. 27.
Archiv für experimentelle Pathologie u. Pharmakologie . . 40. 41.	Bollettino chimico farmaceutico 36. 37.
Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen u. der Tiere (PFLÜGER) 69—71.	Botanisches Centralblatt 73.

*) Geht über in Ann. di Farmacoterapia etc.

Bulletin de l'Academie impériale de St. Pétersbourg	[5] 5. 6.	Journal of the Chemical Society (London)	71. 73.
Bulletin de l'Academie royale de Belgique	[3] 34. 35.	Journal of the Franklin Institute	144. 145.
Bulletin de la Société chimique de Paris	[3] 17. 19.	Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung.	40. 41.
Bulletin de la Société française de Minéralogie	20. 21.	Journal für Landwirtschaft	46.
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse	67. 68.	Journal de Pharmacie et de Chimie	[6] 6. 7.
Bulletin de la Station agron. de l'Etat de Gembloux	1898.	Journal für praktische Chemie	56. 57.
Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde II. Abt.	3. 4.	Journal of the Society of Chemical Industry	16. 17.
Centralblatt für innere Medizin	19.	Journal (The) of Physical Chemistry	1. 2.
Centralblatt der medizinischen Wissenschaften	35. 36.	LIEBIG's Annalen	297—300.
Centralblatt für Physiologie	11. 12.	Landwirtschaftliche Jahrbücher	26. 27.
Chemical News	76. 77.	Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen, Die	49. 50.
Chemiker-Zeitung	21. 22.	Maandblad voor Natuurwetenschappen	22.
Chemische Industrie, Die	21.	Mathematische und naturwissenschaftliche Mitteilungen (Berlin)	1897.*)
Chemische Revue der Fett- u. Harz-Industrie	4. 5.	Milch-Zeitung	26. 27.
Comptes rendus de l'Academie des sciences (Paris.)	125. 126.	Mitteilungen der königlich technischen Versuchs-Anstalten (Berlin)	15. 16.
Deutsche medizinische Wochenschrift	24.	Monatshefte für Chemie	18.
Dingler's Polytechnisches Journal	307. 308.	Moniteur scientifique	[4] 11 II. 12. I.
Elektrochemische Zeitschrift	4. 5.	Münchener medizinische Wochenschrift	45.
Färberzeitung	9.	Nachrichten v. d. kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen	1897.
Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene	4.*)	Naturwissenschaftliche Rundschau	13.
Gazetta chimica italiana	27 II. 28 I.	Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie	9. 10.
Giornale di Farmacia di Chimica e di scienze affine	47. 48.	Neues Jahrbuch für Mineralogie	1897. II. 1898. I.
Helfenberger Annalen	1897.		
Jahrbuch, s. Neues Jahrbuch für Mineralogie.			
Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaften	24. 25.		
Journal of the American Chemical Society	19. 20.		

*) Hört auf und geht über in Ztschr. für Unters. Nahr.- u. Gen.-Mittel. II, 1.

*) Dafür von jetzt ab: Sitzungsber. k. pr. Akad. Wiss. Berlin.

Neue Zeitschrift für Rüben- zucker-Industrie	39. 40.
Österreichische Chemiker- Zeitung	1.
Österreichisch-ungar. Zeit- schrift f. Zucker-Industrie und Landwirtschaft	26. 27.
Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	45. 46.
Orosi, L'	20. 21.
Patentblatt	18. 19.
Pharmaceutical Archives	1.
Pharmaceutical Journal	59. 60.
oder	[4] 5. 6.
Pharmazeutische Central- halle	38. 39.
Pharmazeutische Post	31.
Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland	36.
Pharmazeutische Zeitung (Berlin)	42. 43.
Philosophical Magazine . . [5]	44. 45.
Photographisches Archiv	38.
Proceedings of the Chemical Society (London)	Nr. 183 bis 193.
Proceedings of the Royal So- ciety (London)	62. 63.
Recueil des travaux chimi- ques des Pays-Bas	16. 17.
Revue de la Chimie analyt. et appliquée	5. 6.
Revue internationale des fal- sifications	10. 11.
Schweizerische Wochen- schrift für Chemie u. Phar- macie	35. 36.
Sitzungsberichte der kais. Akademie d. Wiss. Wien	107. II.
Sitzungsberichte d. k. preuß. Akademie der Wiss. Berlin	1898.
Stahl und Eisen	17. 18.
Stazioni (Le) sperimentale agricole italiane	30.
Therapeutische Monatshefte	12.
TSCHERMAK's mineralogische und petrographische Mit- teilungen	17.

Verhandlungen der k. k. geo- logischen Reichsanstalt (Wien)	1898.
Vierteljahrschrift über die Fortschritte auf dem Ge- biete der Chemie der Nahrungs- und Genuß- mittel	11. 12.*)
Wiener klinische Wochen- schrift	10. 11.
Wochenschrift für Brauerei	14. 15.
Zeitschrift des allgemeinen österreichisch. Apotheker- Vereins	35. 36.
Zeitschrift für analytische Chemie	36. 37.
Zeitschrift für angewandte Chemie	1897. 1898.
Zeitschrift für anorganische Chemie	15. 16.
Zeitschrift für Biologie	34—36.
Zeitschrift der Deutschengeo- logischen Gesellschaft	49.
Zeitschrift für Elektrochemie	4.
Zeitschrift für das gesamte Brauwesen	20. 21.
Zeitschrift für Hygiene	26. 27.
Zeitschrift für klinische Me- dizin	33. 34.
Zeitschrift für Krystallo- graphie	29.
Zeitschrift für das landwirt- schaftliche Versuchswesen in Österreich	1.
Zeitschrift für Nahrungs- mitteluntersuchung, Hy- giene u. Warenkunde	12.**)
Zeitschrift für Naturwissen- schaften (Halle; Leipzig)	70.
Zeitschrift für öffentliche Chemie	3. 4.

*) Hört auf und geht über in Ztschr. für
Unterr. Nahr.- u. Gen.-Mittel.

**) Hört auf und geht über in Österr.
Chem.-Zeitung.

Zeitschrift für physikalische Chemie	24. 25.	Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie . 1897. 1898. *)
Zeitschrift für physikalischen u. chemischen Unterricht	11.	Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie 1898.
Zeitschrift für physiologische Chemie	24.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie 14.
Zeitschrift der russischen physikal.-chemischen Gesellschaft	29.	Zeitschrift für Zucker-Industrie in Böhmen 22.
Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel	1898.	

*) Erscheint weiter unter dem Namen:
Ztschr. Ver. Dtsch. Zuck.-Ind.

Zusammen 134 Zeitschriften in deutscher, französischer, italienischer, englischer, holländischer und russischer Sprache.

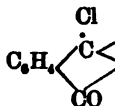
Druckfehlerberichtigung.

Zu Band 1897 I.

8. 18 Z. 12 v. o. statt: Chem. J. lies: Chem. J. 18.
 „ 29 Z. 26 v. o. statt: News 76 lies: News 74.
 „ 32 Z. 12 v. u. statt: $(\text{CH})_3\text{Na}$... lies: $(\text{CN})_3\text{N}$.
 „ 62 Z. 10 v. o. statt: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ lies: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$.
 „ 87 Z. 24 v. u. statt: $\text{C}_7\text{H}_5\text{CO}$... lies: $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{CO}$.
 „ 102 Z. 12 v. u. statt: $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$ lies: $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}$.
 „ 104 Z. 9 v. o. statt: $\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}(\dots)$ lies: $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$...
 „ 104 Z. 9/8 v. u. statt: Nitrobenzylamin lies:
 Menthennitrolbensylamin.
 „ 167 Z. 18 v. o. statt: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ lies: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2$.
 „ 182 Z. 20 v. o. statt: G. BAUMANN lies: E. BAUMANN.
 „ 322 Z. 23 v. o. statt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$... lies: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$...
 „ 357 Z. 3 v. u. statt: [8] 17—18 lies: [8] 17.
 „ 366 Z. 9 v. o. statt: [8] 17—18 lies: [8] 17.
 „ 373 Z. 4 v. u. statt: [8] 17—18 lies: [8] 17.
 „ 375 Z. 12 v. o. statt: gesättigte lies: ungesättigte.
 „ 485 Z. 21 v. u. statt: [8] 17—18 lies: [8] 17.
 „ 487 Z. 20 v. u. statt: [8] 17—18 lies: [8] 17.
 „ 468 Z. 3 v. u. in der Formel am Schluss statt:
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ lies: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$...
 „ 469 Z. 1 v. o. statt: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$... lies: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$...
 „ 598 Formel V. statt: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ lies: $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{O} \end{array}$
 „ 608 Z. 3 Formel VIII statt: $>\text{C}_6\text{H}_5$ lies: $>\text{C}_6\text{H}_5$.
 „ 605 Z. 6 v. u. statt: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ lies: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{SO}_4$.
 „ 640 Z. 29 v. o. statt: 1 : 3 : 4 lies: 1 : 2 : 4.
 „ 742 Z. 8 v. o. statt: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ lies: $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{O} \end{array}$
 „ 764 Z. 16 v. o. statt: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\cdot\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO}\cdot\text{CO} \end{array}$... lies: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\cdot\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{COCO} \end{array}$...
 „ 831 Z. 2 v. u. statt: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\cdot\text{J}$ lies: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NJ}$.
 „ 860 Z. 10 v. o. statt: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5<$ lies: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5<$
 „ 860 Z. 16 v. u. statt: 27. lies: 27. I.
 „ 861 Z. 8 v. o. statt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ lies: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2$.
 „ 864 Formel VII statt: $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_5<$ lies: $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_5$.
 „ 915 Z. 20 v. o. statt: α -Methyleugenolglykol lies:
 α -Methylisoeugenolglykol.
 „ 981 Z. 7 v. o. statt: o-toluyll lies: o-tolyl.
 „ 1012 Z. 9 v. o. im zweiten Teil der Gleichung statt:
 $2\text{CH}_3\cdot\text{CH}_3:\text{CNa}$ lies: $2\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{CNa}$.
 „ 1012 Z. 20 v. o. statt: $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHBr}\cdot\text{CBr}_3\text{COOH}$ lies:
 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CBr}_3\cdot\text{COOH}$.
 „ 1059 Z. 13 v. u. statt: Chrysotonin lies: Chrysotoxin.
 „ 1060 Z. 14 v. u. statt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{J}\cdot\text{J}_4$ lies: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{J}\cdot\text{J}_4$.
 „ 1060 Z. 5 v. u. statt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{HJ}$ lies: $\text{C}_6\text{H}_5\text{HJ}$.
 „ 1061 Z. 1 v. o. statt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{HJ}\cdot\text{J}_4$ lies: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HJ}\cdot\text{J}_4$.
 „ 1193 Z. 19 v. o. statt: 27. lies: 27. I.
 „ 1267 Sp. 2 Z. 25 v. o. statt: (G.) lies: (E.).
 „ 1364 Sp. 1 Z. 7 v. o. statt: gesättigte lies: ungesättigte.

Zu Band 1897. II.

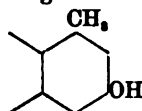
- S. 262 Z. 3 v. u. statt: Maleinsäure lies: Maleinursäure.
 „ 304 Z. 13 v. o. statt: C_6H_5 < lies: C_6H_{11} <.
 „ 408 Z. 9 v. u. statt: $C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot C(CH_3)_3$ lies: $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_3$.
 „ 459 Z. 7 v. u. statt: London lies: London 71.
 „ 481 Z. 21 v. o. statt: $C_6H_5(NO_2)_3 \dots$ lies: $C_6H(NO_2)_3 \dots$
 „ 528 Z. 22 v. u. statt: Äthyläthyl lies: Methyltetraäthyl.
 „ 528 Z. 22 v. u. statt: Äthyläthyl lies: Methyltetraäthyl.
 „ 548 Z. 6 v. o. statt: $C_{10}H_{18}O$ lies: $C_{10}H_{16}O$.
 „ 549 Z. 2 v. u. statt: β -Ketopinsäure lies: d-Ketopinsäure.
 „ 566 Z. 7 v. o. statt: 27. lies: 27. I.
 „ 566 Z. 7 v. u. statt: 27. lies: 27. I.
 „ 572 Z. 6 v. o. statt: $(CH_3)_3 \cdot CH \dots$ lies: $(CH_3)_3 \cdot CH$.
 „ 591 Formel III ist so zu schreiben:



- „ 664 Z. 4 v. o. statt: Trimethylpropylgallol lies:
 Trimethylpyrogallol.
 „ 741 Z. 13 v. u. statt: Methyläther lies: Äthyläther.
 „ 848 Z. 24 v. u. statt: $SO_3N \cdot (NO_2)C_6H_5$ lies: C_6H_5 .
 „ 849 Z. 14 v. o. statt: $C_{10}H_{18}(-)$ lies: $C_9H_{18}(-)$.
 „ 863 Z. 17 v. o. statt: 80. lies: 30.
 „ 898 Z. 6 v. u. statt: „Benzylphenylhydrazons“ lies:
 „Benzylphenylhydrazins“.
 „ 898 Z. 14 v. u. statt: Dihydro... lies: Dehydro...
 „ 899 Z. 1 v. u. statt: $C_6H_5CN \cdot N \cdot NC_6H_5$ lies: $C_6H_5CH \cdot N \cdot NC_6H_5$.
 „ 1072 Z. 5 u. 2 v. u. statt: „Phenanthrachinon“ lies:
 „Phenanthrenchinon“.
 „ 1073 Z. 1 v. o. statt: Phenanthren lies: Phenanthron.
 „ 1073 Z. 4, 5, 10 v. o. statt: „Phenanthrachinon“ lies:
 „Phenanthrenchinon“.
 „ 1073 Z. 13 v. u. statt: Diphenylindol lies: Diphenylenindol.
 „ 1074 Z. 2, 16, 17, 20 v. o. statt „Phenanthrachinon“ lies:
 „Phenanthrenchinon“.
 „ 1101 Z. 7 v. u. statt: $C_{13}H_{14}O_4$ lies: $C_{13}H_{14}O_4$.
 „ 1139 Z. 22 v. u. statt: sehr unbeständige lies:
 „sehr reaktionsfähige“.

Zu Band 1898. I.

- „ 7 in Formel XVI. ergänze eine CH_3 -Gruppe:



- „ 8 Z. 6. v. u. der Textschrift statt: rotviolette lies:
 „blauviolette“.
 „ 10 Z. 5 v. o. statt: Benzoflavins lies: „Chrysanilins“.
 „ 10 Z. 5 v. u. statt: Phenazoxims lies: „Phenazoxins“.
 „ 24 Z. 21 v. o. in der Formel statt: $C(OH)$ lies: $CH(OH)$.
 „ 25 Z. 1 v. o. statt: $CH \cdot CH \cdot CH_3$ lies: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.
 „ 26 Z. 3 v. o. statt: London 1159— lies: London 71. 1159—.
 „ 30 in Formel VIII. u. IX. statt: $CH <$ lies: $CH \cdot CH <$.
 „ 39 Z. 24 v. o. statt: $C_6N_2O_3 \dots$ lies: $C_6N_2O_3 \dots$
 „ 70 Z. 20 v. u. statt: 30 Einzelfälle lies: 30 Einzelfällen niemals.
 „ 71 Z. 25 v. u. statt: SLAVENHAGEN lies: STAVENHAGEN.

- S. 589 Z. 19 v. u. nach DRP. ergänze: 94518.
 „ 592 Z. 16 v. o. statt: 84866 lies: 94866.
 „ 597 Z. 9 v. u. statt: 80 lies: 30.
 „ 674 Z. 5 v. o. statt: WALCHER lies: WALDER.
 „ 782 Z. 5 v. o. In der Formel statt: $\cdots(\text{OH})_2]_2$ lies: $\cdots(\text{OH})_2]_2$.
 „ 850 Z. 5 v. o. statt: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}(\text{CH}_2\cdot\text{CO})\text{O}$ lies: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}(\text{CH}_2\cdot\text{CO})\text{O}_2$.
 „ „ Z. 11 u. 7 v. u. statt: Podophyllotoxin lies: *Podophylloresin*.
 „ 885 Z. 15 v. u. statt: 2NH_4 lies: 2NH_3 .
 „ 886 Z. 7 v. o. statt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN}$ lies: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN}$.
 „ „ Z. 14 v. u. statt: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ lies: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$.
 „ 995 Z. 20 v. u. In der Formel statt: $\text{Cl} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdots$ lies: $\text{Cl} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdots$.
 „ „ Z. 20 v. u. statt: 28 lies: 28. I.
 „ 998 Z. 24 v. o. statt: Äthylgruppe lies: „Acetylgruppe“.
 „ „ Z. 1 v. u. statt: o-Benzoesäuremethylester lies:
 „ „o-Nitrobenzoesäuremethylester“.
 „ 940 Z. 14 v. o. statt: Tribromnitrobenzol lies:
 „ „Tribromdinitrobenzol“.
 „ „ Z. 16 v. u. statt: 122 lies: 126.
 „ 946 Z. 9 v. u. statt: $\alpha\text{-}\alpha'$ Dihydroxypyridin lies:
 „ „ $\alpha\text{-}\alpha'$ Dihydroxypyridin“.
 „ 1053 Z. 18 v. u. statt: Kp_{100} lies: Kp_{100} .
 „ 1106 Z. 25 v. u. In der Formel statt: $\cdots\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$ lies:
 „ „ $\cdots\text{SO}_3\text{K}\cdot\text{H}_2\text{O}$.
 „ „ Z. 23 v. u. In der Formel statt: $\cdots\text{SO}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$ lies:
 „ „ $\cdots\text{SO}_3\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.
 „ 1114 Im Formelbild ist zu setzen:
- $$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
- „ 1140 Z. 13 v. o. statt: 467 lies: 787.
 „ 1305 Z. 22 v. o. statt: Leptons lies: Leptoms.





